Ausgegeben am 10. Juni 1950

BAND 117 APRIL 1950 HEFT 1

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, Berlin

## INHALT

R. E. Liesegang, zum Gedenken . . . . 1

Küster, E. (Gießen), Zum Gedächtnis von R. E. Liesegang (mit 1 Abb.) . . . . . 2

Liesegang, R. E. †, Kreuz-Kapillaranalyse . 4

Hauser, E. A. (Cambridge), R. E. Liesegang 1869—1947 . . . . . 5

Stenger, E. (Kreuzwertheim), R. E. Liesegang und die Photographie . . . . . 6

*Aus dem Institut für Kolloidforschnng der Universität Frankfurt/M. (Bad Homburg v. d. H.)*

Jäger, R., Kann Kieselsäure die Lungenschädigungen der Korundschmelzer verursacht haben? . . . . . 10

Hosemann, R. (Treysa), Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen, Zusammenhang zwischen Packungsdichte, Polydispersität und reiner Partikelstreuung (mit 18 Abb.) . . 13

*Department of Applied Science in Tanning Research; Institute of Scientific Research, University of Cincinnati/Ohio, U.S.A.*

Götte, E. K. (z. Zt. Düsseldorf), der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis (mit 3 Abb.) . . . . . 42

*Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf*

Lange, H. (Düsseldorf), Über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen (mit 2 Abb.) . . . . . 48

**Wissenschaftliche Kurzberichte**

*Aus dem Laboratorium für Polarisations-Mikroskopie, Bremen*

Pfeiffer, H. H., Quantitative Untersuchungen des Rheodichroismus an Protoplasma (mit 1 Abb.) . . . . . 52

**Wissenschaftliche u. technische Sammelberichte**

*Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn*

Jost, W., Chemische Kinetik der Bakterienzelle (mit 4 Abb.) . . . . . 54

**Bücherbesprechungen** . . . . . 59

**Referate:**

**I. Grenzschichtforschung** . . . . . 62
**II. Film- und Fadenforschung** . . . . . 64
**III. Kolloidforschung** . . . . . 64
**IV. Methoden, Apparate, Analyse** . . . . . 67
**V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie** . . . . . 68
**VI. Biochemie und Medizin** . . . . . 69

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig), Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten.

Antweiler, H. J. (Bonn) und H. Engelhard (Göttingen), Die Vortäuschung von Unterfraktionen bei der quantitativen Elektrophorese durch elektroosmotische Störungen.

Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim/Brenz), Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Kasein- und anderen Eiweißfasern.

—, Quellen und Lösen von Kasein

Deuel, H. und W. Eggenberger (Zürich), Über die Bildung von Pektingelen auf kaltem Wege.

Gruner, E. und R. E. Vogel (Clausthal-Zellerfeld), Das Quellungsverhalten von Kalzium- und Natrium-Bentonit und seine Deutung.

King N. (Malmö), Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte.

Leichter, H. (Clausthal-Zellerfeld), Zur Phänomenologie der Kryolyse.

Manegold, E. (Höxter), Schaum.

—, Freie und erzwungene Schwebungen.

Metzger, G. und F. Sauerwald (Halle), Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon.

Pupke, H. (Greifswald), Bemerkungen zu den Grundgleichungen der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupfer-Kunstseide-Streckspinnverfahrens.

Schwaben, R. und H. Umstätter (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI: Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung.

Specker, H. (Münster/W.), Plastisch-elastisches Verhalten des glasigen Selens.

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Ionotropie (Einfluß der Mizellen).

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Walther, H. (Leipzig), Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe.

Wolf, F. und F. Sauerwald (Halle), Oberflächenspannungsmessungen: Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung.

Wunderly, Ch. (Zürich), Über lipophyle Eigenschaften der Serumproteine (Modellversuche zur biologischen Elution).

Zahn, H. (Heidelberg), Zur Superkontraktion von Keratinfasern.

## Mitarbeiter-Bedingungen:

**Manuskripte** werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Wissenschaftliche Kurzberichte, die allen Fachkollegen eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.
Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

## Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 117 April 1950 Heft 1

# *R. E. LIESEGANG*

## *zum Gedenken*

*Die letzte Besprechung, an der R. E. Liesegang noch wenige Tage vor seinem Tode teilnahm, galt dem Wiedererscheinen der Kolloid-Zeitschrift. Dabei wurde ein Gespräch fortgesetzt, das der eine von uns (F.H.M.) einige Monate früher schon mit Liesegang über die Maßstäbe geführt hatte, die man bei der Auswahl der Manuskripte für die Kolloid-Zeitschrift zukünftig anzulegen habe. Das Ergebnis dieses Gespräches scheint uns interessant genug, es bei dieser Gelegenheit unseren Lesern zur Kenntnis zu geben.*

*Die Gesprächspartner waren sich darüber einig, daß unsere Zeitschrift — so vielfältig auch ihr Inhalt ist — eine klare Linie haben müsse. F.H.M. sagte, man solle Klarheit und Exaktheit sowie Prägnanz der Darstellung in immer stärkerem Maße anstreben, und um dieses Ziel zu erreichen, werde man in den meisten Fällen eine mathematische Fassung der Gedankengänge bevorzugen.*

*Liesegang hatte diese Äußerung beim vorangehenden Gespräch so aufgefaßt, als wolle man künftig nur noch Manuskripte aufnehmen, deren Inhalt in vielen und vielleicht auch komplizierten Formeln dargestellt sei.*

*Hiergegen protestierte Liesegang schon während des Gespräches und anschließend in einem Brief, den er unmittelbar danach schrieb, aber erst nach einer Bedenkzeit von vier Wochen — dann allerdings unverändert — abschickte: Man müsse auch Arbeiten abdrucken, die qualitative Beobachtungen und Zusammenhänge aufdecken. Der Wert einer wissenschaftlichen Arbeit werde allein durch die Güte ihrer Formulierung bestimmt, nicht durch deren Art (mathematische oder nichtmathematische). Dazu komme noch, daß durch eine mathematische Formulierung manchmal ein Problem in Gefahr geraten könne, zu erstarren, zu früh „fertig" zu erscheinen.*

*Diese Befürchtungen Liesegangs bestanden zu Unrecht. Seine Meinung war und ist auch die der Herausgeber: Nicht die Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer mathematischen Fassung eines Ergebnisses allein entscheidet über den Wert einer wissenschaftlichen Arbeit und ist bestimmend für die Aufnahme in unserer Zeitschrift. Die Herausgeber wissen, daß man auch Armut an Tatsachen, an Ideen und an Klarheit hinter komplizierter Mathematik, ebenso wie hinter viel Worten, verbergen kann. Also nicht der mehr oder weniger weitgehende Gebrauch mathematischer Darstellung bestimmt uns zur Annahme oder Ablehnung eines Manuskriptes, sondern allein die Klarheit der Gedankengänge und die Prägnanz der Darstellung. Dies ist unser Leitmotiv. Wenn aber die mathematische Darstellung besser als eine andere ist, dann sollte sie auch angewandt werden.*

*Gerade die Kolloidwissenschaft hat ja die Aufgabe, auch vor solchen Fragen nicht zurückzuschrecken, für die vorerst die mathematische Fassung nicht die beste Form ist. Daß andrerseits die Kolloidik auch viele Probleme birgt, zu deren Behandlung ein recht kompliziertes mathematisches Rüstzeug gehört, ist heute selbstverständlich. Aber wir möchten hinzufügen, daß zur Kolloidwissenschaft gehörende Fragen nicht deshalb ihren Platz in unserer Zeitschrift und in dieser Wissenschaft wieder verlieren, weil sie inzwischen mathematisch faßbar geworden sind.*

*Es ist leider nicht möglich gewesen, dieses dem Gedenken R. E. Liesegangs gewidmete Heft mit Arbeiten aus seinen Spezialgebieten zu füllen. So soll darum dieses Heft — neben einigen persönlichen Erinnerungen — gerade die Vielfalt der Kolloidforschung widerspiegeln, die Vielfalt der Probleme und der Art der Darstellung. Durch Betonung dieser zweifachen Vielfalt wollen wir den Meister unserer Wissenschaft, den langjährigen Betreuer des Referatenteiles und den Helfer beim Wiedererscheinen der Kolloidzeitschrift ehren in Ergänzung des Ergänzungsvortrages, den R. Jäger auf der 1. Nachkriegstagung der Kolloid-Gesellschaft 1949 in Wiesbaden gehalten hat (s. Kolloid-Z. **115**, 5, 1949).*

***Die Herausgeber***

# Zum Gedächtnis von R. E. Liesegang

*Von E. Küster (Gießen)*

*Mit einer Abbildung*

(Eingegangen am 26. Februar 1949)

Vor etwa vierzig Jahren erhielt ich in der Sommerfrische eine umfangreiche Drucksachensendung — ich entnahm ihr die ersten Schriften, die Raphael Eduard Liesegang mir zu überreichen die Freundlichkeit hatte; eines der Hefte trug die handschriftliche Widmung: „Dem Psychologen in Ernst Küster" — es waren Liesegangs dramatische Dichtungen, die ich in den Händen hielt.

Liesegangs Forschungen, insbesondere das nach ihm benannte Phänomen der Liesegangschen Ringe waren mir damals wohl bekannt; von dem Dichter Liesegang hatte ich noch nichts gehört; den Verfasser so zahlreicher Schriften zu sehen oder zu sprechen, hatte ich noch niemals Gelegenheit gehabt. Nicht ohne Befremden blätterte ich in seinen Schriften, ohne den Grund finden zu können, der ihn gerade für diese Erzeugnisse seiner Feder besonderes Interesse bei mir voraussetzen hieß.

Geraume Zeit später wurde ich mit Liesegang persönlich bekannt: ein längerer Besuch, den ich der Stadt Frankfurt machte, führte mich in sein Haus und in den Kreis seiner Freunde.

Wer Liesegang's Vielseitigkeit gekannt hat, dem mag es vielleicht verwunderlich erschienen sein, daß jahre- und jahrzehntelang der Unermüdliche so vielen Äußerungen des geistigen Lebens sich fern gehalten hat, musikalischen Veranstaltungen nur selten seine Aufmerksamkeit, Büchern schön geistigen Inhalts nur ungern seine Zeit schenkte und die in jungen Jahren dem Theater stürmisch zugewandte Anteilnahme bald vergaß.

Das Abrücken vom Nichtwissenschaftlichen war nur scheinbar.

Ich habe mit Liesegang die Zeiten erlebt, in welchen die Aussicht für eine seiner Dramen, die „Renaissance", die Ar

teilnahme eines hervorragenden Musikers gewinnen zu können und es zum Buch einer Oper werden zu sehen, ihn freudig belebte — und ebenso die späteren Jahre, in welchen Liesegang seine poetischen Versuche nicht mehr recht gelten lassen wollte. Wenn ich trotz solcher Wandlung noch oft an sie zurückdenke, so geschieht es vor allem deswegen, weil sie mir das Bild vervollständigen helfen, das ich von der Persönlichkeit ihres Verfassers mir zu machen stets getrachtet habe.

Ein Bild von Liesegangs wissenschaftlichen Leistungen zu entwerfen, ist bereits wiederholt versucht worden. Wir alle bewundern seine unvergleichliche Vielseitigkeit und noch mehr die spielerische Leichtigkeit, mit der er beim Schreiben wie beim Plaudern Verbindungen schlug und Verknüpfungen fand, die auch entlegene Gebiete seines Wissens in überraschender Weise miteinander verbanden — nicht anders als der Meister am Webstuhl, vor dessen Hand die Schifflein herüber-hinüberschießen, die Fäden ungesehen fließen. Wir bewundern seinen Schaffensdrang, der viele Jahrzehnte lang keine Ermüdung kannte, und den Glauben an seine „Sendung", den er in sich trug; wenn der Umfang seiner Arbeit uns den Eindruck einer seltenen Größe gab, so bestätigten diesen vollends die rührende Bescheidenheit, mit der der wunderbare Mann von seinen Leistungen sprach, und die Anspruchslosigkeit, mit der er hinter seinen Arbeitsgenossen und Gesprächspartnern zurückzutreten für selbstverständlich geboten erachtete. In diese Bewunderung mischte sich freilich dann und wann ein schmerzliches Bedauern, wenn wir selbst nach vieljährigem Verkehr mit ihm immer wieder nur von Liesegangs Können und Wissen, seinen neuen Einfällen und Plänen zu hören bekamen und dabei so wenig über Liesegang selbst erfuhren; über ihn aber mehr zu hören, hätten wir alle, die wir in seine Nähe und in seinen Kreis gelangt waren, uns sehr gewünscht, weil wir nicht nur den Gelehrten bewunderten, sondern auch den Menschen liebten; der unermüdlich Gebende schloß aber seine Hand, wenn wir über ihn selbst einmal Kunde zu empfangen fast schon hofften. Wie gern hätten wir etwas gehört von dem, was sein Herz bewegte und sein Inneres erfüllte — vielleicht hofften wir im Stillen, ihm mit Rat oder wenigstens mit Anteilnahme helfen zu können; denn daß auch ihm, dem Fruchtbaren, nicht alle Saaten volle Ernte gebracht hatten, auch ihm nicht alle Blütenträume reifen wollten, konnte uns ja nicht entgehen. Aber Liesegang wich solchen Versuchen am liebsten aus und verbarg sein Inneres in unsichtigem Dunkel. Wer war eigentlich Liesegang? Wir wußten es nicht recht und wären wohl zuweilen geneigt gewesen zu glauben, daß im Laufe der Jahre das vielgesuchte Bild sich manchesmal gewandelt hätte, wenn nicht seine Handschrift, dieser unbestechliche Spiegel des inneren Menschen, durch die Jahrzehnte hindurch mit ihrer Unveränderlichkeit uns von der Festigkeit seiner Einstellung zu den Dingen der Welt überzeugt hätte.

Auf Reisen führte mich einmal ein willkommener Zufall mit einem langjährigen Freund und Arbeitsgenossen Liesegangs zusammen: Er sprach über seinen Freund, ich über den meinigen: War es derselbe Liesegang? Ich konnte nicht alles gelten lassen, was der andere sagte, und der andere schien dem nicht völlig zustimmen zu können, was ich zu sagen für richtig hielt. „Wer kennt Liesegang?" fragte er schließlich und fragte ich mich selbst.

Wenn ich in den mit Liesegang geführten Gesprächen den weitgespannten Kreis seiner wissenschaftlichen Interessen bewunderte und in derselben Stunde die Fremdheit nicht verstehen konnte, mit der er Fragen des Tages und des allgemeinen Interesses gegenüberstand oder gegenüber zu stehen sich den Anschein gab, wurde mir mehr als einmal klar, wie schwer es blieb, Liesegang zu ergründen. Mit mimosenhaftem Zartgefühl sah man ihn oftmals bei Gelegenheiten zurückschrecken, die wahrlich keinen Angriff bedeuteten. Liesegang gehörte zum Geschlecht derer, die das, was sie am tiefsten und wirksamsten bewegt, am liebsten verschweigen; cum tacent, clamant.

Keine geringere Zurückhaltung als im Zwiegespräch hat Liesegang in vielen anderen Zusammenhängen bewahrt, in der Meinung, durch solche Zurückhaltung sich das von ihm stets heiß begehrte Maß von persönlicher Freiheit am besten sichern zu können. Jahrelang hat er von dem Doktortitel, den ihm die Gießener Philosophische Fakultät honoris causa verliehen hatte, keinen Gebrauch gemacht, und es bedurfte langer Auseinandersetzungen, um ihn auch nur zur Annahme dieser hohen Auszeichnung zu bewegen.

Ein schwerer Irrtum wäre es, aus der Zurückhaltung und — sagen wir getrost:

aus der Schüchternheit, die aus Liesegangs Umgangsformen und Gesprächsführung so oft sprach, auf einen Mangel an Kraft oder an Vertrauen zum eigenen Können zu schließen. Richtig ist das Gegenteil: Liesegang war nicht nur ein Mann von unerschöpflicher Arbeitskraft; er wußte um diese Kraft; sie zu betätigen war weniger sein Ehrgeiz als seine Leidenschaft; arbeiten und andern zu helfen war ihm ein schwelgerisches Glück, über dem er alle Rauhheiten des Lebens vergaß. War seine Arbeitskraft einmal durch Krankheit bedroht — er achtete seiner Leiden kaum; sein Kraftgefühl war zu groß, als daß eine vorübergehende Einbuße an ihr ihn sonderlich bedrückt hätte. Ich habe Zeiten mit Liesegang erlebt, in welchen materielle Not ihn so schwer bedrängte, daß ein anderer von ihr erdrosselt worden wäre — Liesegang ließ kein Wort der Klage jemals laut werden und setzte seine Forschungsarbeit fort — mit hungerndem Magen, aber mit flammendem Herzen. Wunderbar vollends bewährte sich seine Kraft damals, als die apokalyptischen Reiter des Weltkrieges seine Arbeitsstätte und Arbeitsmittel in Asche legten; vorbildlich hat uns Liesegang, der mehr als 70 Jahre alte Forscher, damals gezeigt, daß man in des Schiffsbruchs Knirschen nicht zu zagen und seine Arbeitskraft allen Gewalten zum Trutz zu erhalten hat.

Zahllose Briefe hat mir Liesegang im Laufe der Jahrzehnte geschrieben — die wichtigsten und inhaltsreichsten füllten eine schwere Mappe meiner Sammlungen. Nur ein Mal, glaube ich, hat aus ihnen der wirkliche, echte Liesegang unverstellt gesprochen — in dem Briefe, mit dem er mich bat, in unserem Verkehr künftighin das Sie mit dem Du zu vertauschen — wie es denn in den letzten zehn Jahren seines Lebens und unseres gemeinschaftlichen Arbeitens geschehen ist. Lauter, reicher, sprudelnder sprach der wahre echte Liesegang von sich selbst aber wohl nur in den Monologen, die ich in seinen Dichtungen sehen möchte. Mag ihr literarischer Wert bescheiden sein — einen höheren bekommen sie für denjenigen, der Liesegang gekannt hat und hier nun Liesegang von keinem Gesprächspartner in Fesseln geschlagen, endlich einmal ungehindert zu Worte kommen und seine Gedanken vor uns ausbreiten sieht — einen Philosophen und einen Psychologen. Was wir auf den Seiten und zwischen den Zeilen seiner Dramen lesen, rundet uns das Bild dessen, der im Laboratorium zu uns sprach, und vervollständigt die Züge, die uns lieb und teuer waren; aus den Dichtungen Liesegangs spricht er, der im Alltag unverbrüchlich schweigsam blieb.

„Mein zweites Ich überwölbt die Flur und in den Herrlichkeiten der sinkenden Sonne jauchzt mein Schweigen". Mit diesen Worten schließt Liesegangs Dichtung „Grishma", die 1903 erschien.

*Die Redaktion möchte die nachfolgende Notiz Liesegangs als Beispiel für eine von denen, die infolge Kriegseinwirkungen keine wesentliche Verbreitung mehr gefunden haben, sowie die beiden folgenden Nachrufe auf Liesegang, die schon 1948/1949 in USA. erschienen sind, ihren Lesern nicht vorenthalten*

## Kreuz-Kapillaranalyse[1])

Der Tropfen eines Farbstoffgemisches wird auf einer Ecke eines etwa 20 x 20 cm großen Blattes Filtrierpapier eintrocknen gelassen. Läßt man von hier aus Wasser kapillar hochsteigen, so erhält man im Gegensatz zur gewöhnlichen Kapillaranalyse nur einen schmalen Farbstreifen. Die Zerlegung in einzelne Farbstoffbänder ist gewöhnlich nicht so scharf, wie man sie bei der chromatographischen Analyse durch die nachfolgende Entwicklung erreichen kann. Eine noch weitergehende Sonderung kann man aber herbeiführen, wenn man nach dem Trocknen das Papier nochmals so in das Wasser hängt, daß es im rechten Winkel zum erstenmal kapillar aufsteigt. Auch die einzelnen Polymerisationsgrade eines einzelnen Farbstoffs können so nach ihrer Wanderungsgeschwindigkeit räumlich weit voneinander getrennt werden. Das kapillar aufsteigende Wasser kann durch organische Flüssigkeiten, das Filtrierpapier durch eine Gipsplatte usw. ersetzt werden.

Frankfurt a. M., Institut für Kolloidforschung, den 15. Mai 1943.

R. Ed. Liesegang

[1]) Nachdruck aus Die Naturwissenschaften **31**, H. 29/30 (1943).

*Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/Mass.*

# Raphael Eduard Liesegang 1869-1947

*Von Ernst A. Hauser*

## I[1])

In June, 1945, This Journal reported the death of Wolfgang Ostwald, a pioneer of modern colloid chemistry. Today it is my sad duty to inform the readers of This Journal that Raphael Eduard Liesegang, another great scientist, died at his desk in Bad Homburg, Germany, on November 13, 1947.

Anyone familiar with the German literature on chemistry, geology, biology, and medicine will agree with me that science has lost one of its most outstanding personalities. His contributions to photography and the chemical reactions occurring in gels will forever stand as a monument to him.

His colleagues will, however, not only mourn the loss of a friend, but of a great personality. Rarely does one find an individual with so strong an idealism, a man who always kept his own personality in the background when scientific problems needed his advice. I cannot think of another man who was endowed with such insatiable devotion to science. Even in his last years he excelled therein, and remained to the last minute true to what he said in his autobiography, written on his sixtieth birthday: "I shall always remain a free student." We have lost in Raphael Eduard Liesegang a man whose entire life was devoted to science. If we follow his example and apply our devotion to science to safeguard humanity from destruction, we will not only follow in his footsteps, but will also have erected the memorial he deserves.

## II[2])

In the March, 1948, issue of This Journal I reported the death of one of the greatest colloid chemists, Raphael Eduard Liesegang. The following short article[2]), based upon information I recently received from his daughter, Maria, should give the reader some information about Raphael Eduard Liesegang which is known to very few; it deserves more general attention in honor of the memory of this great scientist.

The fact that Raphael Eduard Liesegang was the discoverer of the periodic precipitation reactions in gels, now known as „Liesegang rings", and that he could look back on a long and very industrious life during which he offered to the scientific world with the vision of a genius many discoveries, surprises, and inspirations, was not his most outstanding characteristic. The most outstanding thing about this man was the unsurpassed devotion to science throughout his life which culminated in his belief in the unity of the living, the environment, and the entire cosmos. Early in his youth he laid the foundation for his philosphy in his first book, „Die Organologie", published in 1892, from which I would like to quote the following passage: „The trend toward a unified physical appreciation of nature can already be found over two thousand years ago as the basis of natural science of the ionic philosophers. It culminates in an attempt to find a law which is valid for all branches of science and can alone explain all facts. First I shall attempt to find this axiom for the organology. In the next volume I shall attempt the same for the inorganology, and finally I shall attempt to eliminate the dualism between organic and inorganic."

It is worth while to remember that Liesegang made this statement fifty-six years ago and therefore certainly deserves credit for having been the first to break down the barrier between organic and inorganic chemistry in the range of colloidal dimensions.

Another proof that Liesegang was far ahead of his times in many special fields is his theoretical and experimental contributions to photography. Probably one of his most classic expressions can be found in one of his earliest publications, when he refers to the „birth of silver", at a time when analogies between inorganic and organic reactions were rarely mentioned. He compared the electron released from a $Br^-$ ion by a light quantum with a masculine sperm and the $Ag^+$ ion with a feminine

[1]) Nachdruck aus Journal of Chemical Education **25**, 156 (1948).

[2]) Nachdruck aus Journal of Chemical Education **26**, 274 (1949).

egg cell. The basic photochemical process in AgBr would therefore correspond to fecundation. From a photographic point of view he considered the most important question to be how the growing embryo of the silver germ is formed by the developer.

Very few people indeed are aware of the fact that it was Raphael Eduard Liesegang who had already published in 1891 a book entitled, „Contributions to the Problem of Electrical Television". Not only did he predict, on a sound theoretical basis, developments of which we are so proud today, but this never-tiring man, who was also an outstanding experimenter, probably was also the first to build a workable television receiver.

After discovering the rhythmic precipitations in gelatine to which he was led by his work on photography, he applied his knowledge to histology and other branches of medical science very successfully. The same can be said about his contributions to geology and mineralogy.

Raphael Eduard Liesegang was not only a man whose entire life was devoted to science, but his idealism was unparalleled. His greatest characteristic, however, was that he always placed himself and his own contributions in the background when scientific questions came up for discussion. He was perhaps the most striking example of the correctness of the following words, which Sir William Osler (1849—1919) used in the address he gave before the Historical Section of the Royal Society of Medicine on May 15, 1918: „In science the credit goes to the man who convinces the world, not to the man to whom the idea first occurs."

For more specific references to Liesegang's many contributions to colloid chemistry, photochemistry, biology, histology, medicine, and television see Kolloid Z., **49**, 225—9 (1929), and **81**, 105—74 (1939).

## Raphael Eduard Liesegang und die Photographie

*Von Erich Stenger, (Kreuzwertheim)* (Eingegangen am 20. Juni 1949)

Über Raphael Eduard Liesegang als Photochemiker ist an verschiedenen Stellen ausführlich berichtet worden; ich erinnere nur an die erschöpfenden Ausführungen Karl Schaums anläßlich der Vollendung des 70. Lebensjahres Liesegangs [Kolloid-Z. **89**, 124—128 (1939)]. Gern komme ich der Aufforderung nach, über Liesegangs Schaffen auf photographisch-technischem Gebiete zu berichten, zumal mich jahrzehntelange freundschaftliche Beziehungen mit dem selten vielseitigen, unermüdlichen und gedankenreichen Forscher verbanden, der wie kaum ein zweiter auch ein feinfühlender Experimentator und Beobachter war.

Die Photographie als solche, wie auch in ihren heute fast unerschöpflichen Anwendungsgebieten war der Ausgangspunkt seines Lebenswerkes; seinem Vater Paul Eduard Liesegang (1838—1896) hatte er Anregung und Schulung zu verdanken; sein Vater war ihm Vorbild. Dieser gab seit 1860 die Zeitschrift „Photographisches Archiv" heraus, im ersten Jahr als „Journal des Allgemeinen Deutschen Photographen-Vereins", jedoch schon im zweiten Jahrgang als „Monatliche Berichte über den Fortschritt der Photographie". Was sie versprach, das hielt diese Zeitschrift in stets wachsendem Maße; sie war das fachlich wissenschaftliche Organ innerhalb Deutschlands; sie war die Sammelstätte internationaler Arbeiten aus dem Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und angewandten Photographie jener Jahre. Wir finden in ihr den jungen Liesegang zum erstenmal im Jahre 1888, noch nicht 19 Jahre alt, mit einer umfangreichen Aufstellung „Lichtempfindlicher organischer Silbersalze" unter Anführung der hauptsächlichen Eigenschaften der alphabetisch aufgezählten Verbindungen nebst Literaturnachweis. Ganz schüchtern war die mühsame Arbeit nur mit „R. E. L." gezeichnet; man kann auch annehmen, daß schon vorher kleinere Mitteilungen ungenannt seiner Feder entstammten. Sein Vater war ihm mit gutem Beispiel vorangegangen, der allerdings erst mit 20 Jahren eine Anleitung „Verfahren zur Anfertigung von Photographien, Ambrotypen und Panotypen" im Jahre 1859 herausgegeben hatte, welche allmählich in Neuauflagen sein großes „Handbuch der Photographie" wurde; ich erwähne dieses Buch, weil wir ihm an späterer Stelle erneut begegnen werden.

Raphael E. Liesegang wuchs in die glückliche Zeit hinein, in welcher die chemischen und physikalischen Grundlagen der

fast empirisch geschaffenen und nur unter geringer wissenschaftlicher Obhut herangewachsenen Photographie gelegt wurden. So liegen seine photographisch-technischen Arbeiten hauptsächlich in seiner Frühzeit, um bald nach der Jahrhundertwende immer weiter in die Beantwortung kolloidchemischer Fragen überzugehen, diese in vielen Richtungen eng verbunden mit der praktischen Photographie. Da in der von seinem Vater betreuten Zeitschrift Männer wie Carey Lea mit ihren, die wissenschaftliche Betreuung der Photographie einleitenden Arbeiten ausführlich zu Wort kamen, so können wir verstehen, daß Liesegang seine Forschungsrichtung der vom Vater dargebotenen Schulung verdankte. Lüppo-Cramer äußerte sich einmal, er habe seine meisten Anregungen beim Lesen alter Fachliteratur erhalten; so mag es auch dem jungen Liesegang ergangen sein, der in späteren Jahren mit Lüppo-Cramer arbeitsverbunden war.

R. E. Liesegangs Arbeitsfeld war weit ausgedehnt; wenn man es zu durchschreiten versucht, findet man, daß es nicht fachbegrenzt war. Neben umfassenden Veröffentlichungen finden sich unzählige kleine Hinweise und Notizen, die Anregung geben oder eine besondere Beobachtung festlegen in einer Vielseitigkeit, die zu behaupten gestattet, daß es in photographicis kaum einen Weg gab, den Liesegang nicht betreten, verbessert und ausgebaut hat. Ein einmal berührtes Gebiet ließ ihn nicht mehr los; immer wieder kehrte er zu ihm zurück; und was zuerst in kleinen Einzelarbeiten in Angriff genommen war, das wuchs im Laufe von oft vielen Jahren zu einer umfassenden Darstellung, zu einer Monographie. „Aus der Sammlung von Tatsachen wurde die Zusammenfügung derselben zu Systemen" (R. E. Liesegang 1893).

So ist es erklärlich, daß die väterliche Zeitschrift inhaltlich immer mehr in seine Hände gleitet, immer deutlicher seine Zeitschrift wird, um Sprachrohr zu sein für die wissenschaftliche Behandlung des technischen Wunders „Photographie".

Nach dem Tode des Vaters übernimmt er die Herausgabe der Zeitschrift im Jahre 1896; der vorhergehende Band war bereits zum großen Teil von ihm geschrieben. Auch der stark ausgebaute Referatenteil entstammt fast völlig der Feder R. E. Liesegangs. Während der Inhalt der Zeitschrift sich ursprünglich auf einer mittleren fachlichen Linie bewegte, wurde er nunmehr ausgesprochen wissenschaftlich. So war das „Archiv" bei seinem Erliegen Ende 1897 der eigentliche Wegbereiter für die erste rein wissenschaftliche deutsche Fachzeitschrift geworden, für das „Archiv für wissenschaftliche Photographie" (1899 bis 1900), dem die „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie" (seit 1903) folgte.

Es ist wohl in weiten Kreisen unbekannt, daß R. E. Liesegang eine Monatsschrift „Camera Obscura, Revue Internationale pour la Photographie en 4 langues" als Schriftleiter des deutschen Teils mitherausgegeben hat. Diese selten auftauchende Zeitschrift besitze ich in den Bänden 1 und 2 (1899—1900); ob mehr erschienen ist, habe ich nicht festgestellt. Auch in dieser Zeitschrift kommt Liesegang in vielen, meist die Ebene derselben überragenden Arbeiten zu Wort.

Veranlaßt durch den Tod seines Vaters gab R. E. Liesegang von 1897 bis 1901 den seit 1881 bestehenden „Photographischen Almanach" heraus, in welchem wir ihn als eifrigen Mitarbeiter sogar mit einzelnen besonders hochwertigen Arbeiten finden. Es kann nicht angenommen werden, daß sich Liesegang gern und gewissermaßen freiwillig den Bedingungen unterwarf, die die Herausgabe solcher an die Allgemeinheit gerichteten Druckschriften mit sich bringen; sie nahmen ihm Zeit für seine forschende Arbeit, und er empfand wohl auch seine literarische Tätigkeit in diesen sehr volkstümlichen Veröffentlichungen an falscher Stelle. Derartige Überlegungen und wohl auch das Gefühl, mit seinem Namen in den von ihm betreuten Zeitschriften usw. nicht allzuoft aufzufallen, veranlaßten ihn vermutlich, seinen Namen zu verbergen. Wenn er, wie dies in unzähligen Fällen geschah, nur mit „R. E. L." oder mit „L." signierte, so wußte sicher jeder Leser, wer der Verfasser war. Deshalb wählte Liesegang zwei Decknamen, „Ahriman" seit 1895, gelegentlich unter wissenschaftlichen Erörterungen, Fragestellungen, Anregungen für den Leser in mehr referierenden Arbeiten, auch auf Grenzgebieten festzustellen, und dann den Decknamen „Julius Raphaels" sogar auch für Buchveröffentlichungen, den ich von 1895 bis 1900 fand.

Wenn ich den Versuch mache, zusammenfassend die photographisch-technischen Arbeiten R. E. Liesegangs zusammenzustellen, so ist mir bewußt, daß dies nur unter Betonung einzelner Teilgebiete geschehen kann, und daß es kaum möglich

ist, eine Grenze zu ziehen zwischen Arbeiten im Sinne der schaffenden Photographie in allen ihren Anwendungen und solchen, die forschend und klärend ihre Grundlagen abtasten, um anwendbare Folgerungen vorzubereiten oder praktisch verwertbare Ergebnisse zu erzielen.

Liesegangs Arbeiten zur Hervorrufung der Negativschichten fallen in die Zeit, in der neu gefundene organische Entwicklersubstanzen den alt eingeführten Eisenoxalatentwickler zu verdrängen begannen. Fußend auf den Arbeiten Momme Andresens und der Brüder A. und L. Lumière über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Hervorrufungseigenschaft trug auch Liesegang ein „System der Entwickler" bei (1893). Er beschäftigte sich mit den Entwicklern Amidol, Paramidophenol, Pyrogallol, Brenzkatechin und versuchte Guajakol als Hervorrufer. Reaktionen organischer Entwickler zu deren leichteren Erkennbarkeit stellte er zusammen, untersuchte die Oxydationsprodukte des Entwicklers im Negativ, stellte eine Entwicklungsmechanik auf und beobachtete die Wirkung von Fixiernatron im alkalischen Pyrogallolentwickler (1892—1896). Über die Funktion des Sulfits im alkalischen Entwickler (1901), über Gerbende Entwickler (1926) und über eine Theorie der Feinkornentwicklung (1934) berichteten weitere Arbeiten. Über physikalische Entwicklung entstand 1893 eine weit über den möglichen praktischen photographischen Gebrauch hinauszielende umfangreiche Aufsatzreihe. Über gefärbte Negative durch färbenden Entwickler, aber auch über Rotschleier der Negative entstanden 1895—1901 mehrere Arbeiten. Er gab die Herstellung haltbar gebrauchsfertiger Entwickler in Zinntuben an (1915).

Als R. E. Liesegang im Jahre 1895 über die Wirkung des Pyrogallols auf die menschliche Haut (Pyrogallol-Vergiftung) schrieb, da ahnte er nicht, daß er selbst das Opfer einer besonders schweren Metol-Vergiftung würde; er hatte im Jahre 1936 zur Durchführung eines Dauerversuchs die Hände täglich 10 Stunden lang ungeschützt in konzentrierten Metol-Hydrochinon-Entwickler getaucht und das immer 10 Tage hintereinander; der Dauerversuch wurde mehrmals nach kurzer Pause wiederholt. Das auftretende schwere und qualvolle Exzem äußerte sich auch an den Füßen. Liesegang weilte damals zwecks Behandlung 4 Monate lang in einer Berliner Klinik, verbunden an Händen und Füßen und fast bewegungsunfähig. Ich war damals oft mit ihm zusammen, und als er nach Frankfurt zurückgekehrt war, da schrieb er mir nach einigen Monaten: „Nach meiner Rückkehr hatte ich hier noch zwei Monate wegen eines Rückfalls zu liegen." Im Jahre 1938 berichtete er über seine Erfahrungen bei dieser schweren Erkrankung „Toxidermie durch Metol".

Die aus seinen Einzelarbeiten gewonnene Erkenntnis über die photographische Hervorrufung führte Liesegang immer tiefer in das kolloidchemische Gebiet; zusammenfassend veröffentlichte er 1912 seine Ergebnisse gemeinsam mit Lüppo-Cramer in einer umfangreichen Arbeit „Zur Kolloidchemie der photographischen Bildentwicklung".

Über Chlormagnesium als Fixiermittel berichtete R. E. Liesegang 1890 und ebenso über Thiosinamin 1893 und nochmals 1915, über das Fixieren selbst 1894. Er gab ein eigenartiges Verstärkungsverfahren mittels einer lichtunechten Farbstoffschicht 1890, Verstärken der Platten durch Wärme 1894, Verstärken während der Entwicklung, Verstärken durch Bromkupfer und Silbernitrat 1896 an und schrieb im gleichen Jahre auch über das falsche und richtige Verstärken. Das Abziehen der Schicht von Bromsilbergelatineplatten mittels Kohlensäureentwicklung schilderte er 1892.

Die väterliche Fabrik, 1854 von Wilhelm Eduard Liesegang (1803—1896) gegründet, stellte seit 1857 Kopierschichten her. (Sie ging 1907 in den Besitz der Farbenfabriken Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld über und wurde später der älteste Bestandteil der Agfa). Es war naheliegend, daß sich R. E. Liesegang in besonderem Maße den Kopierschichten widmete. So berichtete er über Ton- und Tonfixierbäder in ihren Eigenschaften und Neuerungen, über Gold- und Platintonung, über Schwefelausscheidung in den Tonfixierbädern, zusammenfassend über Tonen und Fixieren in den Jahren 1890—1895, und über die Theorie des Auskopierens 1899. Es kam die Zeit, in welcher die Auskopierschichten durch Entwicklungsschichten verdrängt wurden. Liesegang befaßte sich mit der Frage, schwach ankopierte Aristoschichten zu entwickeln. Wahl und Zusammensetzung des Entwicklers, gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren, physikalische Verzögerung beim Entwickeln solcher Kopien, Tannin als Entwickler, gallertförmige Entwickler, Aufstreichen eines Gallussäure-Entwicklers beschäftigten ihn seit 1892; er schuf im gleichen Jahre den kon-

zentrierten Hydrochinon-Entwickler „Aristogen" und faßte 1897 in einem kleinen Buch über die „Entwicklung der Auskopierpapiere" seine Kenntnisse und Erfahrungen zusammen; eine französische Ausgabe erschien im folgenden Jahre. 1918 sprach Liesegang sein Bedauern aus über die geringe Verwendung der Entwicklung von Auskopierpapieren, da die Tonung wegfiele und die Haltbarkeit der Kopien viel größer sei. Schon 1889 hatte er über diese und das Gelbwerden der Auskopierpapiere Versuche angestellt.

Mit einzelnen der vorhergehenden Angaben sind wir bereits in das Gebiet der Chlorsilberentwicklungspapiere gelangt, die in der Liesegangschen Fabrik bevorzugt hergestellt wurden. Vor allem die Entwicklung dieser Schichten zu Farbtönen in einer reichen Skala bis zum Rot, abhängig von steigender Belichtungszeit und Entwicklerverdünnung (1909), aber auch die Schwarzentwicklung solcher Schichten lagen im Bereich der Liesegangschen Arbeiten. Immer wieder beschäftigte ihn der Kopierprozeß; die Blasenbildung auf Auskopierpapieren 1895, auf Entwicklungspapieren 1920, die Schwefeltonung ganz ausführlich 1929, die Entwicklung selbsttonender Zelloidinpapiere und die Herstellung von Hochglanzkopien 1930. Die Haltbarkeit photographischer Papierbilder wird 1935 erneut behandelt. Auf die Herstellung von matten und halbmatten Kopierpapieren durch Zusatz von Kautschuklatex erhielt er 1923 ein Deutsches Patent. Studien über den Platindruck und über die Verstärkung von Platinbildern hatte er schon 1895 veröffentlicht. Das Primulin-Lichtpausverfahren wurde 1894 untersucht; über Photogramme auf Webstoffen machte er 1892 Angaben. Auch die Chromatverfahren lagen im Bereich seiner Untersuchungen; in seinen „Prolegomena zu den Positivverfahren mit Chromaten" 1893 setzte er sich mit den Grundbegriffen dieser Kopierschichten auseinander; weitere Arbeiten befaßten sich mit der Entstehung der Halbtöne im Gummidruck, mit der Empfindlichkeitssteigerung der Bichromatgelatine durch Gelatose 1909, mit der Lichtgerbung der Chromatgelatine 1926. Über die Physik des Auswässerns berichtete er 1930.

Die Reliefbildung auf photographischen Negativen und Positiven wurde von R. E. Liesegang stets ganz besonders beachtet. Mit dem Relief auf Bromsilbergelatineplatten und seiner Abformbarkeit beschäftigte er sich 1892—1895. Über die Verwendung von Persulfat zur Herstellung von Gelatinereliefs schrieb er 1899, über die Umwandlung von Silbergelatinekopien in Reliefs 1897 und 1898. Im Jahre 1911 arbeitete er über das Relief entwickelter und auskopierter Silbergelatinebilder, welche in einem Kupfertonbad behandelt waren, zwecks Herstellung farbiger Papier- oder Laternbilder, auch unter Benutzung pigmenthaltiger Bromsilberpapiere. Solche Untersuchungen hingen auch mit Arbeiten aus dem Gebiete der Reproduktionsverfahren zusammen. So schrieb Liesegang über neue Grundlagen für photomechanische Verfahren mittels Gelatinereliefs auf Papier im Jahre 1897, damals auch über Trockenplatten und dann über Metallplatten, die mit Halogensilbergelatine (Deutsches Patent) überzogen waren, zu Reproduktionszwecken. Unter dem Namen J. Raphaels brachte Liesegang Besprechungen der Arbeiten anderer Verfasser auf drucktechnischem Gebiete, durchsetzt mit eigenen Gedanken und Ergänzungen. Seine Überlegung, Dreifarbendrucke aus optischen Gründen mittels verschieden fein gerasterter Einzeldruckplatten herzustellen, war aus technischen Gründen nicht durchführbar.

Auch an den schwierigen Erfindungs- und Aufbauarbeiten der Naturfarbenphotographie war R. E. Liesegang ganz wesentlich beteiligt. Mehrmals schrieb er über Ausbleichverfahren (1889—1893); im Jahre 1890 veröffentlichte er im Zusammenhang mit fremden Arbeiten länger zurückliegende Versuche über Heliochromie auf Chlorsilberschichten. Unter dem Namen Ahriman gab er 1896 als erster das „Neue Prinzip" der Linsenrasterphotographie an, die von R. Berthon seit 1908 bearbeitet und 1928 arbeitsfähig wurde. Den Gedanken der Herstellung eines Farbrasterfilms meldete Liesegang 1899 zum Patent an, zog jedoch die Anmeldung zurück, als er hörte, daß eine ähnliche Anmeldung ihm zuvorgekommen war. Die später verwendeten Kraynschen Raster entsprachen den Liesegangschen Vorschlägen, weshalb Karl Kieser 1907 anregte, diese Art Schichtenraster „aus Dankbarkeit gegen den verdienstvollen und bescheidenen Forscher" Liesegang-Raster zu benennen.

Neben Liesegangs Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der in der Photographie gebrauchten Silber- und Chromsalze finden sich auch Referate und eigene Beiträge über die Lichtempfindlichkeit von Salzen des Blei, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Vanadium, Thallium, Zinn, Anti-

mon, Wismut, Wolfram und Nickel (1890—1894, in zeitlicher Reihenfolge aufgezählt). Sein Gedanke war, vielleicht auch derartige Salze in den photographischen Arbeitsgang einschalten zu können.

Der vielseitige Wissenschaftler R. E. Liesegang hatte in seiner Heimatstadt Düsseldorf ortsbedingt nahe Beziehungen zur Kunst. So ist es begreiflich, daß ihn auch die künstlerische Photographie beschäftigte. So schrieb er über Malerei und Photographie (1892) und sehr ausführlich über die Grundlinien einer Aesthetik der Photographie (1894), aber auch über eine dekorativ verwertbare Runzelbildung, Dendrographie, auf unbrauchbar gewordenen Negativschichten zu erzeugen (1932). Unter seinem Decknamen Julius Raphaels befaßte er sich mit der künstlerischen Photographie (1895), mit der Retusche des Auges im photographischen Bilde, mit modernen Kopien und modernen Hintergründen (1896). Unter gleichem Namen schrieb er 1899 ein kleines Buch „Photographie für Maler". Besonders seine zahlreichen Düsseldorfer Malerfreunde mögen ihm für diese Anleitung dankbar gewesen sein.

Als R. E. Liesegang nach dem Tode seines Vaters in die Zwangslage versetzt war, dessen weitverbreitetes „Handbuch" in neunter Auflage neu herauszugeben, da führte er auch diese Aufgabe 1897 durch unter völliger Umarbeitung des Buchinhalts.

Es ist noch erwähnenswert, daß R. E. Liesegang maßgebend beteiligt war an der Gründung einer „Internationalen Photographischen Union" im Jahre 1891, die 1892 in Antwerpen, 1893 in Genf und 1895 in Amsterdam als „Weltphotographen-Verein" tagte.

Zum Schluß will ich noch einige mehr wissenschaftlich-photographische Arbeiten R. E. Liesegangs erwähnen. Den Bau eines Sensitometers regte er 1890 an. Im gleichen Jahre gab er an, wie man weiße Filter, die nur unaktinisches Licht hindurchlassen, herstellen könne. Über Ursache und Art des Schleiers in Negativen arbeitete er 1895. Weitere Abhandlungen betrafen das Korn des Negativs, die Solarisation (1896), das latente Bild, das Silber in der Photographie, die Geburt des Silbers in den photographischen Prozessen, das Farbstoffbild neben dem Silberbild, den Schwellenwert (1896—1900), Reifung der Emulsionen (1910 und 1923).

R. E. Liesegangs einfach gehaltene kleine Lehrbücher „Photographische Chemie" (1894, in mehreren Auflagen, auch in französischer und englischer Sprache, russische Ausgabe 1895, holländische Ausgabe 1899) und „Photographische Physik" (1899) konnten jedem Photographiebeflissenen Klärung und Belehrung bringen. Einleitend zu seiner „Physik" schrieb Liesegang:

*„Es gibt in der Photographie eine ganze Reihe physikalischer Vorgänge, die bisher wenig beachtet wurden. Fortschritte auf diesem Gebiet erscheinen mir nicht allein von theoretischem Interesse zu sein. Auch die Praxis wird daraus großen Nutzen ziehen können. Man wird neue Verfahren darauf aufbauen können, alte verbessern, und namentlich wird man immer mehr Fehlerquellen vermeiden lernen."*

Waren diese Überlegungen nicht der Leitgedanke seiner Lebensarbeit?

Als ich Raphael Eduard Liesegang nach den Umständen bei dem Tode seines Bruders Paul, des Historikers der Kinematographie, fragte, da schrieb er mir ausführlich in gewohnter Weise am 7. November 1947. Sechs Tage später hatte er selbst, „der unermüdlich helfende Meister unserer Wissenschaft", sein arbeits- und erfolgreiches Leben beendet.

*Aus dem Institut für Kolloidforschung der Universität Frankfurt/M. (Bad Homburg v. d. H.)*

## Kann Kieselsäure die Lungenschädigungen der Korundschmelzer verursacht haben?

*Von R. Jäger*

(Eingegangen am 29. März 1950)

1944 beobachtete J. Wätjen[1]) eine schwere, tödlich verlaufene Lungenschädigung bei einem Korundschmelzer, etwas später wurden mehrere ganz ähnliche Fälle auch in einem westdeutschen Werk beobachtet von Schwellnus[2]), Gärtner[3]),[4]),[5]), Jötten[6]) und Hagen[7]),[8]). (Herrn Prof. Wätjen verdanke ich die ersten Lungenschnitte von dem verstorbenen Korundschmelzer). Der histologische Befund aller dieser Lungenschädigungen, von Wätjen, Gärtner, Jötten, Hagen eingehend beschrieben, gleicht mehr dem einer Aluminiumstaublunge als dem einer Silikose

Nach der mutmaßlichen Ursache befragt, schrieb ich 1944 an Wätjen[1]), daß dafür zwei Möglichkeiten bestehen: 1. $\gamma$-Tonerde, 2. feindisperse Kieselsäure. Beide können beim Korundschmelzprozeß entstehen und den Ofen verlassen.

Beim Korund-Schmelzprozeß geht es darum, aus einem stark verunreinigten wasserhaltigen Aluminiumoxyd, dem Bauxit, ein möglichst reines wasserfreies kristallisiertes Aluminiumoxyd, den Korund, herzustellen. Bauxit ist ein lockeres Gestein und besteht im wesentlichen aus kolloidem wasserhaltigen Aluminiumoxyd ($Al_2O_3$ aq), als Nebengemenge treten kristallisierte Tonerdehydrate wie Diaspor, Böhmit, seltener Hydrargillit auf, als Verunreinigungen Eisenhydroxydgel, Quarz und zahlreiche Silikate, die den Verwitterungsprozeß überstanden haben. Titan findet sich als Rutil und Hydroxyd. Der rohe zerkleinerte Bauxit wird mit so viel Kohle gemischt, wie zur Reduktion von Eisen, Titan und Silizium nötig ist. Das Gemisch wird im Elektrodenofen erhitzt und geschmolzen, so daß die Reduktion vonstatten geht. Zuerst, also am leichtesten, wird Eisenoxyd reduziert, dann $SiO_2$ und zuletzt $TiO_2$. Die flüssige spezifisch schwerere Legierung aus Eisen, Silicium und Titan sinkt zu Boden, darüber schwimmt das flüssige Aluminiumoxyd, das beim Abkühlen in der Hauptsache zu Korund erstarrt.

In der Technik ist dieser Vorgang viel verwickelter. Wenn am Korundofen alles so einfach verlaufen würde, dann wären Lungenschädigungen nicht zu erwarten. Der Ofeninhalt wird nicht gleichmäßig erhitzt, während des Schmelzprozesses wird weiter Bauxit-Kohle-Gemisch eingeschaufelt. Es herrschen über lange Zeit im Ofen gleichzeitig recht verschiedene Temperaturen nebeneinander, zwischen Zimmertemperatur und ca. 2000°. Bauxit und seine Begleitmineralien entwässern sehr langsam und geben noch bis 1000° Wasser ab. Bei diesen Temperaturen ist Wasserdampf sehr aggressiv. Kieselsäure ist bei höheren Temperaturen mit Wasserdampf flüchtig. Während des ganzen Schmelzprozesses entweicht dem Ofen ein feiner Rauch. Als wir den Rauch auf angefeuchtetem Filtrierpapier dicht über dem Ofeninhalt auffingen, konnten wir mit Morin eine positive Aluminiumreaktion beobachten. Das spricht dafür, daß eine aktive $\gamma$-Tonerde den Ofen verläßt. $\gamma$-Tonerde ist bis knapp 1000° beständig und geht erst dann in $\alpha$-Tonerde (Korund) über.

Die zweite Möglichkeit für eine schnell verlaufende Lungenschädigung ist die sehr feindisperse Kieselsäure, die den Ofen verläßt und für die es mehrere Quellen gibt. Die Flüchtigkeit der Kieselsäure mit Wasserdampf bei höherer Temperatur wurde schon angedeutet. Eine zweite Quelle ist noch ergiebiger. Beim Reduzieren kann elementares Silizium in recht erheblichen Mengen verdampfen. In Gegenwart von Kohle und besonders in Gegenwart des bereits reduzierten Siliziums kann aber auch Siliziummonoxyd (SiO) aus $SiO_2$ entstehen. Zintl und Mitarbeiter[9]) berichten, daß sich Gemische von $SiO_2$ und Si leicht verflüchtigen unter Bedingungen, bei denen die Komponenten einzeln noch kaum flüchtig sind. Das Destillat hat die Zusammensetzung SiO. Die Reduktion von $SiO_2$ zu SiO erfolgt auch mit Kohle. Nicht nur $SiO_2$ kann auf diese Weise reduziert werden, sondern auch Silikate werden „entkieselt". Im festen Zustand scheint SiO nicht beständig zu sein, es erleidet eine Disproportionierung $2\,SiO \rightarrow SiO_2 + Si$. Rasche Kondensation gibt ein äußerst leichtes, feinteiliges, hellbraunes Pulver, langsame Kondensation ein braunschwarzes Glas. Es entsteht also wahrscheinlich ein Kieselglas, das durch feinverteiltes elementares Silizium dunkel gefärbt ist. Nach Zintl und Mitarbeitern[9]) tritt vielleicht bei rascher Kondensation der Zerfall nicht ein, so daß das fein verteilte hellbraune Pulver vielleicht ein metastabiles chemisches Individuum ist. Die Vorbedingungen für eine solche Reaktion liegen im Korundofen vor. Welche von den drei Quellen für die Entstehung feinverteilter $SiO_2$ oder anderer Siliziumverbindungen am ergiebigsten ist, wird sich kaum entscheiden lassen, wahrscheinlich sind sie alle drei beteiligt: die Flüchtigkeit der Kieselsäure mit Wasserdampf, das verdampfte Silizium und das Siliziumoxyd.

In allen drei Fällen entsteht zuerst ein gas- oder dampfförmiges Produkt, das dann auf dem Wege zur Lunge kondensiert. Ob die Kondensation noch in den obersten Schichten des Ofeninhalts erfolgt oder vorwiegend erst über dem Ofen, läßt sich noch nicht entscheiden. Elementares Silizium wird unmittelbar nach der Kondensation zu $SiO_2$ oxydiert werden, ähnlich wird es beim SiO sein. Dabei ist es durchaus möglich, daß nicht das ganze Tröpfchen oxydiert, sondern daß sich eine schützende Oxydschicht auf der Oberfläche bildet. Für das SiO haben Zintl und Mitarbeiter[9]) solche Schutzschichten beschrieben, für das elementare Silizium sind sie ebenso wahrscheinlich. Das feindisperse Siliziumdioxyd — seien es die schützenden Oxydschichten oder die vollständig durchoxydierten Tröpfchen — liegt dann natürlich nicht als Quarz vor, sondern vermutlich als glasige Kieselsäure oder als

Tridymit mit sehr jungem und weitgehend gestörtem Gitter. An der Oberfläche der Tröpfchen werden sich schnell Hydrate bilden.

Die äußerst feinverteilten Tröpfchen, die den Korundofen verlassen und in die Lunge gelangen können, unterscheiden sich wesentlich von den Quarzteilchen mit mehr oder weniger aktiver Oberfläche, die die Quarzstaublunge verursachen. Aus dem Korundofen entweichen Teilchen, deren Zerteilungsgrad in einer ganz anderen Größenordnung liegt. Die Teilchen sind wesentlich feiner. Ihre Oberfläche ist ganz frisch gebildet. Die Feinheit der Teilchen und die frische, noch nicht gealterte Oberfläche bedingen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit. Da die Teilchen vermutlich gar nicht ganz durchoxydiert sind und im Innern noch elementares Silizium enthalten können, kann auch dadurch die Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Lungengewebe noch wesentlich gesteigert werden.

Die Tatsache, daß die histologischen Bilder der Lungenschädigungen der Korundschmelzer und auch der klinische Verlauf dieser Erkrankungen eher dem Bild ähneln, das die Aluminiumlunge zeigt, als dem der Quarzstaublunge, braucht nicht von vornherein gegen eine Verursachung durch Kieselsäure zu sprechen. Ich möchte vielmehr annehmen, daß auch Kieselsäureschädigungen möglich sind, die nicht das gewohnte Bild der „Silikose" zeigen. Bei der Silikose, die durch Quarzstaub verursacht worden ist, geht Kieselsäure von der Teilchenoberfläche aus sehr langsam in Lösung. Bringen wir nun aber andere Formen der Kieselsäure in die Lunge, und zwar solche, die sehr viel schneller in Lösung gehen, so haben wir auch ein anderes histologisches Bild zu erwarten, und wir sind wohl nicht berechtigt, einfach auf Grund des histologischen Bildes eine Kieselsäurewirkung auszuschließen. Das histologische Bild ist meiner Meinung nach nicht ein Spiegel des chemischen Stoffes, der die Schädigung hervorruft, sondern eher eine Chronik des biologischen Geschehens.

Sowohl bei der Aluminiumlunge wie auch bei einer Lungenschädigung, die durch hochreaktionsfähige Kieselsäuren verursacht wird (oder durch solche Siliziumverbindungen, die in der Lunge zu Kieselsäure oxydieren), erfolgt eine Bindung des schädigenden Stoffes an das Eiweiß im Sinne einer Gerbung, einmal einer Kieselsäuregerbung, das andere Mal einer Aluminiumgerbung. Die Vorgänge, die zu einer solchen Veränderung des amphoteren Eiweißes führen, sind kolloidchemisch recht ähnlich. Beide stehen im Gegensatz zur gewöhnlichen Silikose; denn sie verlaufen beide ganz wesentlich schneller als die Vorgänge bei der üblichen Silikose, bei der die Quarzoberfläche sehr langsam mit den Eiweißen reagiert. Wenn wir annehmen, daß die Korundschmelzerlunge durch feinverteilte sehr reaktionsfähige Kieselsäure verursacht wird, so ist sie insofern der Aluminiumlunge ähnlich, als beide auf sehr schnell verlaufende ionogene Reaktion am Eiweiß zurückzuführen sind.

Eine Stütze erhält diese Erklärungsweise noch durch die Tatsache, daß wir in keiner der Korundschmelzerlungen eine Aluminiumreaktion mit Morin erhielten, die aber für die Aluminiumstaublunge charakteristisch ist[10]). Nach dem chemischen Aufschluß findet man natürlich auch in der Korundschmelzerlunge Aluminium, aber das stammt eben von unlöslichen und unschädlichen Mineralteilchen, z. B. Korund, Bauxit usw.

Hagen[8]) macht sich (Seite 37) meine Meinung über die Rolle der Kieselsäure bei der Entstehung der Korundschmelzerlunge zu eigen, die Wätjen[1]) bereits 1947 unter Angabe der Herkunft veröffentlicht hat. Wenn Hagen dabei von „seiner Hypothese" spricht, so entspricht das nicht den Tatsachen; denn Wätjen hat 1947[1]) ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ich beide Möglichkeiten zur Diskussion gestellt habe, sowohl die $\gamma$-Tonerde, wie auch die Kieselsäure als Ursache der Korundschmelzerlunge. Inzwischen möchte ich annehmen, daß die Kieselsäure allein als Ursache anzusprechen ist. Wenn Hagen schreibt: „In einem unserer Fälle konnte $SiO_2$ bis zu 3% quantitativ nachgewiesen werden. Dieser erhöhte Quarzgehalt in der Lunge bei zwei verstorbenen Korundschmelzern aus zwei verschiedenen Betrieben weist auf die Möglichkeit hin, daß auch gleichzeitig eine Kieselsäureeinwirkung vorliegen kann, und zwar in Dampfform, da bei dem Herstellungsprozeß Temperaturen bis zu 2000° auftreten", so ist dazu zu sagen, daß die beschriebenen feinverteilten Kieselsäureformen in der Lunge keinesfalls als „Quarz" vorliegen können.

## Nachtrag

Erst nach der Korrektur dieser Mitteilung erhielt der Verfasser Kenntnis von der fol-

genden Veröffentlichung: M. Schwellnus und H. Kleinsorg: Lungenerkrankungen bei Arbeitern in Korundbetrieben. [Deutsche Z. Gerichtl. Med. **39**, 577 (1949).]

Literaturverzeichnis

[1]) J. Wätjen, Über Lungenbefunde bei einem Korundschmelzer. Z. ges. inn. Med. **2**, 179 (1947).
[2]) Schwellnus, persönliche Mitteilung.
[3]) H. Gärtner, Über Lungenbefunde bei einem Korundschmelzer. Z. ges. inn. Med. **2**, 161 (1947).
[4]) H. Gärtner u. Chr. van Marwyck, Lungenfibrose durch Sillimanit. Dtsch. med. Wschr. **72**, 708 (1947).
[5]) H. Gärtner, Über den heutigen Stand der Staublungenforschung. Med. Mschr. **3**, 646 (1949).
[6]) K. W. Jötten u. H. Gärtner, Staublungenveränderungen bei Korundschmelzern. Sonderdruck aus dem Staatsinstitut für Staublungenforschung und Gewerbehygiene beim hygienischen Institut der Westf. Landesuniversität Münster (ohne Jahreszahl).
[7]) J. Hagen, Staublungenveränderungen bei Korundschmelzern. Sonderdruck aus dem gewerbeärztlichen Aufsichtsbezirk I, (Düsseldorf. 1948).
[8]) J. Hagen, Schwere Lungenfibrose bei Korundschmelzern, eine neue Berufskrankheit? Z. ges. inn. Med. **5**, 31 (1950).
[9]) E. Zintl, W. Bräuning, H. L. Grube, W. Krings u. W. Morawietz, Siliziumoxyd, Z. anorg. u. allgem. Chem. **245**, 1 (1940).
[10]) R. Jäger u. F. Jäger, Kolloidchemisches und Histochemisches zur Frage der Lungenschädigungen durch Aluminiumstaub. Arch. Gewerbepath. **11**, 117 (1941).

# Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen

## Zusammenhang zwischen Packungsdichte, Polydispersität und reiner Partikelstreuung

*Von R. Hosemann (Treysa)**)

*Mit 18 Abbildungen*

(Eingegangen am 15. Dezember 1949)

Übersicht:

Während bei der Berechnung der Röntgenstreuung an realen Kristallen der Schwerpunkt des Interesses bei den eigentlichen Kristallreflexen ruht, der Reflex nullter Ordnung (Zentralfleck) auch grundsätzlich nicht viel Neues bieten kann, erlangt dieser vor allem bei den hochmolekularen Stoffen infolge ihrer Reflexarmut hohe Bedeutung. Da die Ansichten über den inneren Aufbau dieser sogenannten „Kleinwinkelstreuung" noch wenig einheitlich sind, werden zunächst mit Hilfe der Fouriertransformation und ihrer Faltungssätze einige grundsätzlich wichtige Zusammenhänge gefunden, die aufzeigen, unter welchen Bedingungen eine vollständige Lösung des Problems leicht möglich ist. Unter Beachtung dieser Einschränkung (genannt „Bedingung 2") kommt man dann aber zu einfachen allgemeingültigen Ergebnissen, die spezialisiert auf die Maxwellsche Statistik die Streuintensität in geschlossener Form liefern. Während man bei der Betrachtung der Röntgenstreuung an Kristallgittern den einfachsten Fall im allgemeinen dann erblickt, wenn die einzelnen Kristallite etwa gleichgroß sind, werden im Gegensatz dazu hier die Ergebnisse besonders einfach, wenn das kolloide System eine gewisse Polydispersität zeigt. Mit abnehmender Packungsdichte, also zunehmender Verdünnung der dispersen Phase, werden diese Ansprüche an das Maß der Polydispersität allerdings immer geringer. Von allgemeiner Bedeutung dürfte dabei das „Ästekriterium" sein, das aus der experimentell gewonnenen Kleinwinkelstreukurve in Abhängigkeit von der Packungsdichte angibt, wann dieser besonders einfache Fall vorliegt. Die Röntgenstreuung besteht dann in der Darstellung des $\vartheta^2 \cdot J$—$\vartheta$-Diagramms praktisch allein aus der Komponente der „Partikelstreuung" (auch Guinierstreuung genannt). Diese entsteht durch interferenzfreie Superposition der von den einzelnen Partikeln erzeugten Beugungsbilder (Partikelfaktoren). Ist das Ästekriterium nicht erfüllt, so tritt in steigendem Maße die Komponente der „Flüssigkeitsstreuung" auf, die hauptsächlich durch die Abstandsstatistik der Partikel bestimmt ist. In den meisten kolloiden Systemen dürfte es allerdings genügen, diese Komponente lediglich als Korrekturglied zu berücksichtigen. Die vorliegende allgemeine Theorie enthält als entarteten Sonderfall die klassische Theorie der Streuung an Flüssigkeiten und Dämpfen. Bei der Diskussion der Streuamplitude erkennt man auch, daß die hier benutzte Gesamthäufigkeit $z^1{}_m(x)$ bei regulären Kristallen in die bekannte Gitterfunktion (Peakfunktion) entartet. Schließlich wird in einer Reihe von Beispielen auf die praktische Bedeutung der vorgenommenen Untersuchung hingewiesen. Die Untersuchung enthält die folgenden Abschnitte:

*) In Zusammenarbeit mit dem Institut für Zelluloseforschung, Utrecht.

I. Problemstellung
II. Das kolloide System. Begriffsbildung
III. Bezeichnungsweise und Hauptformeln
IV. Die Fouriertransformation
V. Maxwellsche Statistik und Gamma-Funktion
VI. Eine Hilfsfunktion
VII. Partielle und mittlere Abstandsstatistik
VIII. Die Streuamplitude und ihre drei Komponenten. Der Partikel-, Volumen- und Wirkungsbereichfaktor.
IX. Nachbarschafts- und Wirkungsbereichfaktor
X. Die allgemeine Streuformel
XI. Die Intensitätskomponente bei Maxwellscher Statistik, Partikeln ohne interferenzmäßig wirksam werdende kolloide Feinstruktur und konstanter Packungsdichte
XII. Analyse der Kleinwinkelstreuung
XIII. Folgerungen
XIV. Zusammenfassung

## I. Problemstellung

Es ist zweckmäßig, die hier zu behandelnden Probleme zunächst einmal mit den bereits bekannten Streuproblemen in einen Zusammenhang zu bringen. Dazu diene die folgende schematische Übersicht:

Betrachtet sei ein Haufwerk aus N irgendwie gebauten „Partikeln"*), wie es Abb. 2 darstellt. Die von diesem System erzeugte kohärente Streustrahlung ist in Abb. 1 als Funktion von $|b| = 2 \sin \vartheta/\lambda$ dargestellt ($2\vartheta$ der Streuwinkel, $\lambda$ die Röntgenwellenlänge).

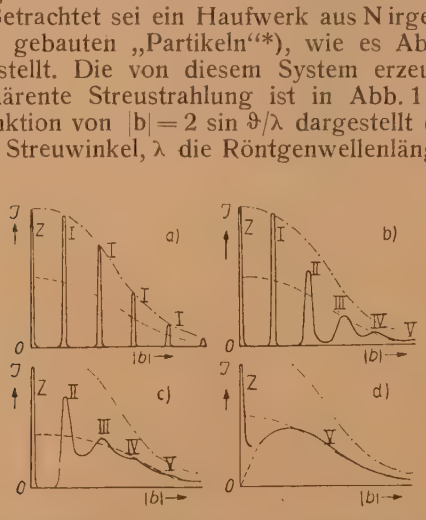



Abb. 1 Schematische Darstellung des Streuphänomens verschiedener Stoffe —.—. $N^2f^2$; .... $Nf^2$; ——— Streumtensität; Z Zentralfleck I ungestörter (Kristall-)Reflex II gestörter Reflex III, IV Flüssigkeitsinterferenzen V reflexloser Streubereich a) regulärer Kristall; b) Kristall mit flüssigkeitsstatistischer Gitterstörung; c) Flüssigkeit; d) polydisperses System

*) Definition der „Partikel" siehe Abschnitt II.

Abb. 1a. Regulärer Kristallit aus N gleichgroßen Molekülen bzw. Atomen. Es treten nur „ungestörte" Reflexe I auf[1]), die in ihrem relativen Intensitätsverlauf also dem Reflex 0 0 0 genannt „Zentralfleck" Z, entsprechen[2]). Sieht man vom Struktur- und Polarisationsfaktor ab, so berühren alle Reflexe I die Linie $(Nf)^2$, wo f der Molekülfaktor (allgemeiner: „Partikelfaktor") ist.

Abb. 1b. „Kristallit" aus N Molekülen mit „flüssigkeitsstatistischen" Gitterstörungen[1]) [2]). Die Zahl der ungestörten Reflexe I ist begrenzt. Mit zunehmendem Streuwinkel treten Reflexe II wachsenden Störungsgrades auf. II ist weder proportional zu $(Nf)^2$ noch zu $Nf^2$, sein relativer Verlauf unterscheidet sich von I und Z[2]). Die „stark gestörten" Reflexe III und die „Flüssigkeitsinterferenzen" IV sind proportional zu $Nf^2$. An diese schließt sich der „reflexlose Streubereich" V an. Der relative Verlauf des Zentralflecks Z ist auch hier (wie I) allein von der äußeren Form des „Kristalliten" abhängig[2]).

Abb. 1c. Flüssigkeit aus N Molekülen. Zeigen die Moleküle keine Neigung zu Assoziationen, so entspricht Z der Volumenstreuung $J_3$, wie dies schon Debye zeigte[13]). Ungestörte Reflexe I existieren nicht mehr. Der reflexlose Streubereich V ist näher an den Zentralfleck herangerückt.

Abb. 1d. System aus N verschieden großen Partikeln. Je unterschiedlicher die Größe dieser Partikel ist und je größer die flüssigkeitsstatistischen „Gitterstörungen" sind, um so näher rückt V an Z heran. Flüssigkeitsinterferenzen IV existieren dann kaum mehr, oder in der Sprache der späteren Untersuchung ausgedrückt:

Die Komponente $J_3$ der Flüssigkeitsinterferenzen ist gegenüber derjenigen $J_1$ der Partikelstreuung mehr und mehr zu vernachlässigen. Die Streustrahlung ist dann praktisch identisch mit $Nf^2$ bzw. bei verschieden großen Partikeln identisch mit der Summe aller Partikelfaktoren $f^2$. Man hat es dann also praktisch mit einer reinen „Partikelstreuung" zu tun.

Die Aufnahmen an Flüssigkeitsgemischen zeigen bekanntlich eine starke Schwächung der Flüssigkeitsinterferenzen vor allem dann, wenn sehr verschieden große Moleküle gemischt werden[14]). In einer Reihe von Untersuchungen der Kleinwinkelstreuung an kolloiden Systemen wird aus diesem und aus einer Reihe anderer Gründe daher die Komponente der Flüssigkeitsinterferenzen ver

nachlässigt[3])[4])[5])[6])[7])[8]), während von anderer Seite die Möglichkeit bezweifelt wird, daß zum mindest in dichtgepackten kolloiden Systemen eine reine Partikelstreuung existieren kann[9])[10])[11]).

Es scheint darum an der Zeit zu sein, diese Frage einer gründlichen Prüfung zu unterziehen. Vielfach werden sich bei der folgenden Betrachtung die zu benutzenden Begriffe etwas von denen unterscheiden, die in der Theorie der Streuung an Kristallen und Flüssigkeiten ausreichend waren. Um die Ergebnisse auf einer möglichst breiten, allgemeingültigen Basis zu erhalten, erscheint es darum zweckmäßig, vor der Behandlung der gestreuten Intensität die gestreute Amplitude zu berechnen. Denn wie vor allem Ewald zeigte[12]), vermag man hier mit Hilfe der Faltungssätze der Fouriertransformation einen klaren Überblick über den Einfluß verschiedener wichtiger Systemparameter auf den gesamten Streuvorgang zu gewinnen und erhält dabei rein rechnerisch auch schon verschiedene Teilergebnisse, die bei der späteren Diskussion der Streu-Intensitäten selbst zu verwenden sind.

## I. Das kolloide System. Begriffsbildung

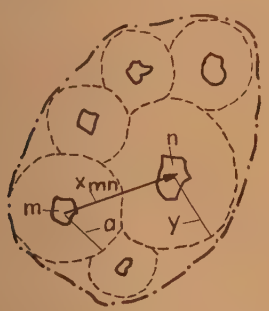



Abb. 2 Kolloidales System (schematisch) —.—. Systemvolumen; ---- Partikel; ..... Partikelsphäre; m Bezugspartikel mit Sphärenradius a, n mit m kombinierte Partikel des Sphärenradius γ und Radiusvektor vom Mittelpunkt m zum Mittelpunkt n

Betrachtet sei (Abb. 2) ein kolloides System aus N Partikeln. Das System zeige makroskopisch keinerlei Anisotropie (kolloide Systeme mit makroskopischer Fasertextur zeigen eine derartige Isotropie nur in der Ebene senkrecht zur Faserachse). Als Partikel seien die N-Bereiche des Systems definiert, innerhalb derer irgendeine irgendwie beschaffene Anisotropie bestehe, außerhalb derer aber völlige Isotropie herrsche. Beispielsweise ist in einem Haufwerk von Kugeln, die keinerlei Aggregationsneigung zeigen, jede Kugel identisch mit einer Partikel. Ob in diesem Fall diese Kugeln kristalline Struktur zeigen oder irgendeine Struktur mit flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen, oder ob die Kugeln amorphe Gebilde oder dgl. sind, ist für die folgenden Betrachtungen gleichgültig. Schüppchenförmige Kristallite dahingegen werden sich in gewissen Bereichen zu aktenpaketartigen Gebilden zusammenlagern. Jedes derartige „Lamellenpaket" ist dann mit einer Partikel identisch*). Ähnliches gilt auch für stäbchenförmige Kristallite, die bei Fehlen einer makroskopischen Anisotropie gleichfalls in gewissen Bereichen, die wieder jeweils einer Partikel entsprechen, Aggregationen bilden. Auch jeder Schwarm in einer Seifenlösung ist mit einer Partikel identisch. Welches das Ordnungsprinzip innerhalb einer Partikel ist, wird für die folgenden Betrachtungen an und für sich gleichgültig sein. Doch wird im Folgenden stets vereinfachend angenommen, daß die durch diese intrapartikuläre Ordnung erzeugten Interferenzen im Bereich der hier diskutierten „Kleinwinkelstreuung" praktisch den Partikelfaktor nicht beeinflussen. Mit anderen Worten: In diesem Winkelbereich sei der Partikelfaktor praktisch allein durch die mittlere Streudichte und äußere Form der Partikel bestimmt (Bedingung 4, siehe weiter unten). Es leuchtet ein, daß diese Bedingung immer dann erfüllt ist, wenn die Partikel groß sind gegenüber ihren intrapartikulären Teilbereichen. Es läßt sich aber auch zeigen, daß jede Partikel aus wenigen Unterbereichen bestehen darf, ohne dabei Bedingung 4 zu widersprechen. Es müssen nur die Unterbereiche genügend verschieden groß sein. Bedingung 4 bedeutet damit keine nennenswerte Einschränkung der Gültigkeit der folgenden Überlegungen**).—

Im Falle einer dreidimensionalen makroskopischen Isotropie wird man nicht fehlgehen, wenn man in erster Näherung den Partikeln samt der ihnen zugehörigen Umgebung die Form von Kugeln zuspricht (bei makroskopischer Fasertextur entsprechend Rotationsellipsoide, Rotationsachse parallel zur Faserachse[6])). Diese Vereinfachung ist um so eher erlaubt, als sich der Partikelfaktor nur ganz unwesentlich ändert, wenn

*) Kratky hat derartige „Ordnungen in kleinsten Bereichen" bei nicht orientierter Zellulose schon 1934 nachgewiesen[16]).

**) Eine eingehende Betrachtung des „Lamellenpaketes" und ähnlicher Partikel wird demnächst veröffentlicht.

man die Kugeln bzw. Rotationsellipsoide mit kleinen Buckeln, Einbuchtungen usf. versieht. In Abb. 2 sind diese „Sphären" durch punktierte Kreise dargestellt. Die Partikelsphäre ist ein Hilfsbegriff, der die vorzunehmenden Betrachtungen wesentlich erleichtern wird und in den Endformeln nicht mehr auftritt. Die Partikel selbst erfüllt jeweils nur einen Bruchteil $\varepsilon^3$ des Sphärenvolumens. Man nennt $\varepsilon^3$ die Packungsdichte. Dichtgepackte Systeme haben eine Packungsdichte nahe dem Wert 1.

Die Sphärenkugeln wird man zweckmäßig so legen, daß ihr Mittelpunkt dem Schwerpunkt der Streumasse jeder Partikel entspricht. Alle Partikel des gleichen Sphärenradius a seien zur Sorte m, alle mit dem Sphärenradius y zur Sorte n zusammengefaßt. Die Sorte n wird im allgemeinen Partikel verschiedener Größe umfassen. Doch wird stets ein statistischer Zusammenhang zwischen Sphärenradius und mittlerem Partikelfaktor einer Sorte n bestehen.

Das „Nachbarschaftsvolumen" sei durch eine Kugel vom Radius

$$z = y + a \qquad (1)$$

definiert. Auch dieses ist ein Hilfsbegriff, der in den Endformeln nicht mehr explizit auftritt. Falls sich die beiden Sphären m und n gerade berühren, falls sie also Nachbarn sind, bedeutet diese Nachbarschaftskugeloberfläche also den geometrischen Ort für alle Sphärenmittelpunkte der Sorte n, die Nachbarn von m sind. Innerhalb des Nachbarschaftsvolumen aber kann niemals der Mittelpunkt einer Partikel der Sorte n liegen*).

Je nach der Eigenart des kolloiden Systems wird nun die Häufigkeit H(y) der Sphärenradien eine verschiedene sein. Die Statistik H wird ein wesentliches Merkmal des kolloiden Systems sein. Es wird weiter unten gezeigt werden, wie sich die Nachbarschaftsstatistik $H_2(z)$ aus H errechnen läßt. Bedeutet H(y)dy die Wahrscheinlichkeit, mit der man im System einen Sphärenradius der Länge $y_1$ antrifft, wobei

$$y \leqq y_1 \leqq y + dy\,,$$

so ist VH(y) der volumenmäßige Anteil der Partikelsphären mit dem Radius y und $VH_2(z)$ die Nachbarschaftsstatistik (volumetrisch).

*) Porod nennt diese Nachbarschaftsbereichsphäre mit dem durch Gleichung (1) gegebenen Radius darum auch „Undurchdringlichkeitssphäre"[11]).

Die Abstandsstatistik $h_{mn}(x)$ zwischen zwei Partikelsorten m und n gibt entsprechend der Flüssigkeitstheorie von Zernicke-Prins-Debye[18]) die „a-priori-Wahrscheinlichkeit" (dort mit P(x) bezeichnet), mit der der Radiusvektor $x_{mn}$, der zwischen den beiden Mittelpunkten ausgespannt ist, im System vorkommt. Infolge der makroskopischen Isotropie und der besonderen Definition der Partikel ist die im physikalischen Raum gegebene Ortsfunktion $h_{mn}$ stets kugelsymmetrisch und im allgemeinen für jede Kombination m, n zweier Sphärensorten verschieden. Im allgemeinen ist darum auch streng genommen

$$h_{mn} \neq h_{nm}\,.$$

Doch wird weiter unten unter plausiblen Annahmen aus der Sphärenstatistik über die Nachbarschaftsstatistik die Abstandsstatistik berechnet, wobei $h_{mn} = h_{nm}$ gefunden wird.

Als „Wirkungsbereich" werde schließlich derjenige Bereich um die „Bezugspartikel" m definiert, innerhalb dessen die „Partialstatistik" $h_{mn}$ noch nicht den Endwert 1 erreicht hat[1]). Während sich dieser Wirkungsbereich bei realen Kristallen unbegrenzt weit erstreckt und schließlich nur durch die Oberfläche des Kristalls begrenzt wird, ist sein Radius bei Flüssigkeiten kaum um eine Zehnerpotenz größer als der Sphärenradius.

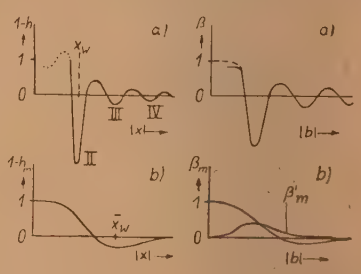



Abb. 3 Abstandsstatistiken und ihre Fouriertransformierten, genannt „Wirkungsbereichfaktoren" a) flüssiges Quecksilber (Debye-Menke); b) polydisperses System

So zeigt Abb. 3a für flüssiges Quecksilber die Funktion 1—h, wie sie von Debye-Menke aus dem Streudiagramm errechnet wurde. Der wahrscheinlichste Abstand $x_w$ entspricht also etwa dem Nachbarschaftsradius z und liegt bei etwa 3 Å, während der Wirkungsbereichradius kaum den Wert von 20 Å erreicht.

In kolloiden Systemen ist aus verschiedenen Gründen ein Wirkungsbereich zu erwarten, der nur wenig größer als der Nachbarschaftsbereich ist. Bezeichnet w den Quo

tienten der Radien von Wirkungsbereich und Nachbarschaftsbereich, so hat dieser Wirkungsbereichquotient bei realen Kristallen also einen unbegrenzt großen Wert, während er für flüssiges Quecksilber etwa bei 7 und bei Flüssigkeitsgemischen aus verschieden großen Molekülen etwa bei 3 liegen dürfte[14]). Bei polydispersen Systemen wird man darum einen noch kleineren Wert des Wirkungsbereichfaktors annehmen dürfen und kommt dann zu Abstandsstatistiken, wie sie in Abb. 3b dargestellt sind.

Zum Abschluß dieser einführenden Betrachtungen werden die 5 Bedingungen genannt, unter denen die Berechnung der Röntgenstreuung weiter unten gelingt. Soweit diese Bedingungen nicht schon im Vorangegangenen besprochen wurden, werden sie noch an anderer Stelle erläutert:

Bedingung 1: Betrachtet wird allein die kohärente Streustrahlung unter Vernachlässigung von Absorptionseffekten und von Mehrfachstreuung. Der Thompsonfaktor wird gleich 1 gesetzt.

Bedingung 2: Der Partialwirkungsbereich jeder beliebigen Partikelkombination m, n ist klein gegenüber dem Systemvolumen.

Bedingung 3: Die Packungsdichte hat in allen Sphären den gleichen mittleren Wert $\varepsilon^3$.

Bedingung 4: Der Partikelfaktor ist im Bereich der diskutierten Kleinwinkelstreuung praktisch allein nur von der mittleren Streudichte und der äußeren Form der Partikel abhängig.

Bedingung 5: Das kolloide System ist nicht streng monodispers.

## III. Bezeichnungsweise und Hauptformeln

| | |
|---|---|
| $V$ | Systemvolumen |
| $V_x$ | mittleres Sphärenvolumen |
| $V_N$ | mittleres Nachbarschaftsvolumen |
| $V_P$ | mittleres Partikelvolumen |
| $\varepsilon^3$ | Packungsdichte |
| $N$ | Zahl der Partikel im Systemvolumen |
| $a$ | Sphärenradius der Bezugspartikel m |
| $y$ | Sphärenradius der kombinierten Partikel n |
| $z$ | Nachbarschaftsradius |
| $w$ | Wirkungsbereichquotient |
| $x$ | Radiusvektor im physikalischen Raum. Volumelement $dv_x$ |
| $b$ | Radiusvektor im Fourierraum (Dimension cm$^{-1}$). Volumelement $dv_b$ (Dimension cm$^{-3}$) |
| $x_{mn}$ | Radiusvektor vom Mittelpunkt der Partikel m zum Mittelpunkt der Sorte n |
| $\varrho_0$ | mittlere Streudichte des kolloiden Systems |
| $\varrho_P$ | mittlere Streudichte einer Partikel |
| $\varrho_D$ | mittlere Streudichte des Dispersionsmittels |
| $H(y)$ | zahlenmäßige Häufigkeit des Sphärenradius y (Dimension cm$^{-1}$) |
| $VH(y)$ | volumenmäßige Häufigkeit der y-Sphäre (Dimension cm$^{-1}$) |
| $VH_2(z)$ | volumenmäßige Häufigkeit der z-Bereiche (Dimension cm$^{-1}$) |
| $h_{mn}(x)$ | Partial-Abstandsstatistik der Kombination m,n (dimensionslos) |
| $g_y$ | relative statistische Schwankung der Statistik VH(y) |
| $J_1$ | Intensitätskomponente der Partikelstreuung |
| $J_2$ | Intensitätskomponente der Volumenstreuung |
| $J_3$ | Intensitätskomponente der Flüssigkeitsstreuung |
| $f_n$ | mittlerer Partikelfaktor der Sorte n |
| $V$ | Volumenfaktor |
| $\beta_{mn}$ | Partialwirkungsbereichfaktor der Kombination m, n |
| $A(b)$ | Streuamplitude als Ortsfunktion im Fourierraum |
| $\varrho_n(x)$ | Streudichteverteilung (mittlere) der Sorte n, falls ihr Streumassenschwerpunkt in $x=0$ liegt |
| $f_n(b)$ | Partikelfaktor der Sorte n (= Streuamplitude von $\varrho_n(x)$) |
| $\bar{y}$ | zahlenmäßig mittlerer Sphärenradius |
| $\bar{\bar{y}}$ | volumenmäßig mittlerer Sphärenradius |

Die Fouriertransformation:

$$A(b) = \mathfrak{F}(\varrho) = \int \varrho(x)\, e^{-2\pi i (bx)}\, dv_x \qquad (2)$$

$$\varrho(x) = \mathfrak{F}^{-1}(A) = \int A(b)\, e^{2\pi i (bx)}\, dv_b \qquad (4)$$

$$f_n(b) = \mathfrak{F}(\varrho_n); \qquad (7)$$

$$\beta_{mn} = \frac{1}{v_s}\,\mathfrak{F}(1 - h_{mn}) \qquad (9)$$

$$|b| = \frac{2\sin\vartheta}{\lambda} \qquad (3)$$

Die Fundamentalforderung:

$$v_s \int \beta_{mn}\, dv_b = 1; \qquad (71)$$

$$\lim_{b\to 0} \beta_{mn} = 0. \qquad (72)$$

Allgemeine Streuformeln

$$u = 2\pi|b|;\ z = \sqrt{2}\, c\alpha;\quad k = \frac{uc}{\sqrt{5}};$$

$$k\alpha = \frac{uz}{\sqrt{10}};\quad r^2 = 1 + k^2\frac{\varepsilon^2}{2} \qquad (62)\ (101$$

$$VH(y) = \frac{1}{c}\, g(\alpha, n);\quad g(\alpha, n) = \alpha^n e^{-\alpha^2} K(n) \qquad (12)(97)$$

$$v_s\ V H(y) = \frac{4\pi}{3} y^3 H(y); \tag{32}$$

$$g_y = \sqrt{\frac{K^2(n+1)}{K(n)\,K(n+2)}} - 1 \cong \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}} \tag{99}$$

$$J_1 = C_3 (1 + k^2 \varepsilon^2)^{-\frac{n+4}{2}}; \tag{103}$$

$$J_3 = -C_2 L\left(p, \sqrt{\frac{p+5}{2}}\, r\right) \frac{k^2}{\left\{1 + k^2\left[\left(\frac{1+w}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right]\right\}^{n+3,5}} \tag{110}$$

Ästekriterium:

$$\varphi_1 = k^2 J_1; \quad \varphi_3 = k^2 J_3. \tag{113}$$

Es ist praktisch $J_1 \gg |J_3|$, wenn

$$\left|\frac{\varphi_{3\,max}}{\varphi_{1\,max}}\right| \lesssim 0{,}25. \tag{117}$$

Das ist stets der Fall, wenn

$$\frac{A_2}{A_1} \gtrsim 2\varepsilon^3 + 1. \tag{131}$$

Gammafunktion:

$$1/K(n) = \frac{1}{2}\,\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \int_0^\infty g(\alpha, n)\, d\alpha; \tag{13}$$

$$p = 2n + 1 \tag{18}$$

$$R(p) = \frac{K^2(n)}{2^n K(p)}; \tag{16}$$

$$T(n) = -(n+3{,}5)\left(1 + \frac{1}{n+2{,}5}\right)^{-(n+3.5)} \tag{24}$$

$$S(n) = \frac{K(p)\,K(n+3)}{K(p+3)\,K(n)}; \tag{23}$$

$$L(p, c) = \int_{-1}^{+1} (1 - v^2)^n\, e^{-c^2 v^2}\, dv \tag{34}$$

$$M(n) = \frac{2^{3/2}}{3} S(n)\, R(p)\, L(p) \cdot \frac{(n+4)(n+2{,}5)}{(n+3{,}5)^2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{2}{n+2}\right)^{\frac{n+2}{2}}}{\left(1 + \frac{2}{n+1{,}5}\right)^{n+1.5}} \tag{25}$$

$$L(p) = L\left(p, \sqrt{\frac{p+5}{2}}\right); \tag{36}$$

$$C_3 = N \varepsilon^6 (\rho_P - \rho_D)^2 \overline{v_s^2}. \tag{102}$$

$$C_1 = \frac{4\pi}{9} N W(w)\, v_s\, (\rho_P - \rho_D)^2 \varepsilon^6;$$

$$C_2 = C_1\, R(p)\, \frac{K(p)}{K(p+5)}\, (\sqrt{2}\ c)^3 \tag{102}$$

$$\overline{v_s^2} = v_s \frac{4\pi}{3} c^3 \frac{K(n)}{K(n+3)} \tag{100}$$

$$W(w) = \frac{w^3}{w^3 - 1}(w^2 - 1); \tag{81}$$

$$V(w, \varepsilon) = \frac{\varepsilon^2 W(w)}{\left[\left(\frac{w+1}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right]^2} \tag{116}$$

## IV. Die Fouriertransformation

Auf die Bedeutung der Fouriertransformation zur Ermittlung der Streuamplitude von regulären Kristallen hat vor allem Ewald ausdrücklich hingewiesen[12]). Sie liefert bei bekannter Streudichteverteilung $\rho(x)$ im physikalischen Raum eine adäquate Beschreibung A(b) des Kristalls im Fourierraum, wo b der Radiusvektor in diesem Raum (Dimension $cm^{-1}$) und $dv_b$ ein Volumelement ist (Dimension $cm^{-3}$). Die Fouriertransformation $\mathfrak{F}$ ist definiert durch

$$A(b) = \mathfrak{F}(\rho) = \int \rho(x)\, e^{-2\pi i (bx)}\, dv_x \tag{2}$$

wobei (bx) das skalare Produkt der beiden Vektoren b und x ist (dimensionslos) und das Integral über den ganzen physikalischen Raum zu erstrecken ist. Beobachtet man in Entfernungen groß gegenüber der Linearausdehnung des Systemvolumens (außerhalb dessen also $\rho(x) = 0$ ist), so gewinnt man mit Hilfe der bekannten Ewaldschen Konstruktion aus der A(b)-Ortsfunktion im Fourierraum bei gegebener Röntgenwellenlänge $\lambda$ und gegebener Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung für jeden Streuwinkel $2\vartheta$ als Amplitude, bezogen auf den Punkt x=0, jeweils den entsprechenden Wert von A. Dabei ist stets

$$|b| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} \tag{3}$$

Durch die Inverstransformation

$$\rho(x) = \mathfrak{F}^{-1}(A) = \int A(b)\, e^{2\pi i (bx)}\, dv_b \tag{4}$$

gewinnt man umgekehrt in eindeutiger Weise aus jeder A(b)-Verteilung im Fourierraum wieder die ihr zugeordnete Streudichteverteilung $\rho(x)$ im physikalischen Raum. Der Faltungssatz der Fouriertransformation erweist sich hierbei als bequemes Hilfsmittel, den Einfluß der Kristallitgröße von dem der Streudichteverteilung in jedem Gitterbaustein zu analysieren. Es seien $\rho_1$ und $\rho_2$ zwei beliebige Streudichteverteilungen und $A_1$, $A_2$ ihre Fouriertransformierten, so besagt die Faltung von $\rho_1$ mit $\rho_2$ (Symbol $\widehat{\rho_1 \rho_2}$) nichts weiter, als daß im Fourierraum das Produkt der Transformierten zu bilden ist:

$$\mathfrak{F}(\widehat{\rho_1 \rho_2}) = \mathfrak{F} \int \rho_1(y)\, \rho_2(x - y)\, dv_y = A_1 \cdot A_2 \tag{5}$$

und umgekehrt:

$$\mathfrak{F}^{-1}(\widehat{A_1 A_2}) = \mathfrak{F}^{-1} \int A_1(c)\, A_2(b - c)\, dv_c = \rho_1\, \rho_2. \tag{6}$$

Dabei sind y und c zwei weitere laufende Vektoren in den beiden Räumen. Dieser Faltungssatz wird auch zur Berechnung kolloider Systeme von Wichtigkeit werden.

Bezeichnet ferner $\rho_n(x)$ die mittlere Streudichteverteilung der Sorte n, falls alle Streumassenschwerpunkte bei $x = 0$ liegen, so bezeichnet

$$f_n(b) = \mathfrak{F}(\rho_n) \tag{7}$$

den mittleren Partikelfaktor der Sorte n. Ist ferner $\Psi(x)$ eine Ortsfunktion im physikalischen Raum, die für alle Vektoren x, deren Endpunkte im Systemvolumen liegen, den Wert 1, für alle anderen Vektoren aber den Wert 0 hat, so bezeichnet

$$V = \mathfrak{F}(\Psi);\ \Psi(x) \left\{ \begin{array}{l} = 1 \text{ für x innerhalb} \\ = 0 \text{ für x außerhalb} \end{array} \right\} \text{Systemvol.} \tag{8}$$

den „Volumenfaktor" (shape-transform) des Systems. Volumen- und Partikelfaktor entsprechen also der Streuamplitude, die $\rho_n(x)$ bzw. $\Psi(x)$ erzeugt.

Auch Debye hat die Fouriertransformation zur Berechnung der Flüssigkeitsstreuung benutzt[18]). Er transformiert bekanntlich die Abstandsstatistik h und gewinnt den Ausdruck

$$\beta_{mn} = \frac{1}{v_s} \mathfrak{F}(1 - h_{mn}). \tag{9}$$

Im Gegensatz zu dort ist hier allerdings eine Partial-Abstandsstatistik $h_{mn}$ benutzt und entsprechend nur ein „Partialwirkungsbereichfaktor" gewonnen. Im Gegensatz zu den oben geschilderten Verhältnissen an Kristallen liefert hier aber die Fouriertransformation sowohl Streuamplitude als auch Streuintensität. Es ist nämlich die in der Debyeschen Untersuchung mit $X_2$ bezeichnete Komponente der „äußeren Interferenzen" proportional zu $\beta_{mn}$, falls alle Partialstatistiken die gleiche Form haben. Dies aber ist nur möglich, wenn alle Partikel etwa gleiche Form haben. Andernfalls wird man mit durchaus neuartigen Erscheinungen zu rechnen haben, die in der Debyeschen Theorie nicht auftreten konnten*). Wegen seiner statistisch zum mindest vorhandenen Kugelsymmetrie läßt sich (9) in Kugelkoordinaten ausdrücken und gewinnt damit die aus den Debyeschen Arbeiten gewohnte Gestalt:

$$\beta_{mn} = \frac{2\lambda^3}{v_s s} \int_0^\infty \sin 2\pi\rho s \cdot \rho (1 - h_{mn})\, d\rho \tag{10}$$

$\lambda$ Röntgenwellenlänge, $s = \lambda|b|$; $\rho = |x|/\lambda$. $\rho$ und $s$ sind also dimensionslos.

## V. Maxwellsche Statistik und Gammafunktion

Um die später vorzunehmenden Berechnungen möglichst allgemeingültig zu ma-

*) Von Kratky[19]) und Porod[17]) werden bereits derartige Partialstatistiken diskutiert.

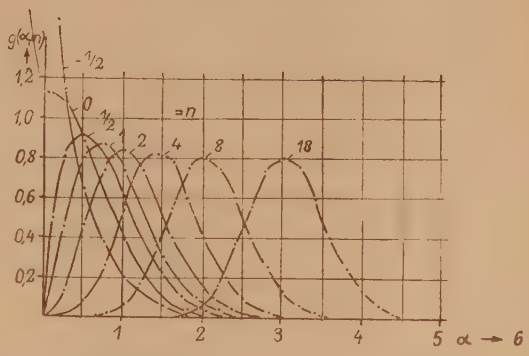



Abb. 4 Maxwellsche Statistik g(n, α) in Abhängigkeit von $\alpha$ für verschiedene Parameterwerte n (Gleichung 12)

chen, sei in diesem Abschnitt zunächst die Maxwellsche Statistik besprochen, die, wie ein Blick auf Abb. 4 lehrt, je nach Wahl ihrer Parameter c, n die mannigfaltigsten Statistiken nachzubilden vermag. Die Maxwellsche Statistik kommt zudem wenigstens in Annäherung vielfach in der Natur vor. Sie ist definiert durch

$$V H(y) = \frac{1}{c} g(\alpha, n) \tag{11}$$

mit $$y = \alpha c$$

und $$g(\alpha, n) = \alpha^n e^{-\alpha^2} K(n), \tag{12}$$

wobei schließlich K(n) in folgender Weise mit der Gammafunktion zusammenhängt:

$$\frac{1}{K(n)} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \tag{13}$$

Wie Abb. 4 zeigt, wird diese Statistik mit wachsendem n immer weniger verwaschen und geht schließlich mit $n \to \infty$ in die „Punktfunktion" über. Mit abnehmendem n dagegen wird die statistische Schwankung immer größer, und es überwiegen mehr und mehr die kleinen Werte von y, die für $n < 0$ schließlich mehr und mehr dominieren. Für ungerade Werte von n gilt

$$\frac{1}{K(n)} = \frac{1}{2}\left(\frac{n-1}{2}\right)!$$

und man beweist leicht durch partielle Integration von (13) die aus der Theorie der Gammafunktion bekannte Funktionalgleichung:

$$\frac{K(n)}{K(n+2)} = \frac{n+1}{2}. \tag{14}$$

In Abb. 5 ist der Verlauf von $1/K(n)$ in Abhängigkeit von n dargestellt. In Tab. 1 findet man einige Werte dieser Größe. Mit Hilfe der Stirlingschen Formel erhält man eine Näherung für nicht zu kleine n, von der nachher Gebrauch gemacht wird:

$$\frac{1}{K(n)} = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \left(\frac{n-1}{2}\right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{n-1}{2}}. \tag{15}$$

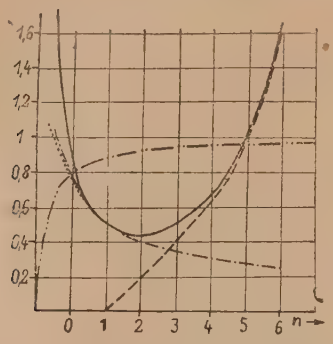



Abb. 5) Die Gammafunktion
—— 1/K(n) (Gleichung 13) mit —— Näherung 15)
–.–. $g_\gamma$ mit ..... Näherung 32));
– . . – N (n) (Gleichung 22).

Wie man aus Abb. 5 erkennt, stimmt sie bei $n=7$ schon etwa auf 1%, um mit wachsendem n schnell immer genauer zu werden. Von Bedeutung ist auch die Näherung

$$\frac{K(n+1)}{K(n)} = \sqrt{\frac{2}{n+1/2}},$$

die für $n \gtrsim 3$ schon sehr gut arbeitet. Auch wird der Ausdruck

$$R(p) = \frac{K^2(n)}{2^n K(p)} \tag{16}$$

später Verwendung finden. Man leitet für ihn aus (14) die Rekursionsformel ab:

$$\frac{R(p+2)}{R(p)} = \frac{n+2}{n+1}, \tag{17}$$

wobei hier und im Folgenden stets gesetzt ist:

$$p = 2n+1. \tag{18}$$

Beachtet man die Identität

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} = \lim_{k\to\infty} \frac{3}{2}\frac{5}{4}\frac{7}{6}\cdots\frac{k-1}{k-2}\frac{\sqrt{k+1}}{k}, \tag{19}$$

so läßt sich allgemein schreiben

$$R(2n+1) = \lim_{k\to\infty} \frac{n+1}{n+2}\frac{n+3}{n+4}\cdots\frac{k-1}{k} R(2k+1) \tag{20}$$

oder speziell für $R(1) = 2/\pi$ unter Substitution von (19):

$$R(2n+1) = \lim_{k\to\infty} \frac{n+1}{n+2}\frac{n+3}{n+4}\cdots\frac{k-1}{k}\sqrt{\frac{2(k+1)}{\pi}}. \tag{21}$$

In Fig. 5 ist

$$N(n) = R(2n+1)\sqrt{\frac{\pi}{2(n+1)}} \tag{22}$$

gleichfalls dargestellt, für das die Rekursionsformel gilt:

$$\frac{N(n+2)}{N(n)} = \frac{n+2}{\sqrt{(n+1)(n+3)}}.$$

N(n) nähert sich mit wachsendem n schnell dem Grenzwert 1 und geht mit $n \to -1$ gegen Null. Verwandt hiermit ist der Ausdruck

$$\sqrt{\frac{K^2(n+1)}{K(n)K(n+2)} - 1} \cong \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}},$$

der samt seiner rechts stehenden Näherung gleichfalls in Abb. 5 dargestellt ist. Schließlich sind noch die folgenden drei Ausdrücke von Interesse

$$S(n) = \frac{K(p)K(n+3)}{K(p+3)K(n)}; \tag{23}$$

$$T(n) = -(n+3{,}5)\left(1+\frac{1}{n+2{,}5}\right)^{-(n+3{,}5)} \tag{24}$$

$$M(n) = \frac{2^{3/2}}{3} S(n) R(p) L(p) \cdot$$

$$\frac{(n+4)(n+2{,}5)}{(n+3{,}5)^2} \cdot \frac{\left(1+\frac{2}{n+2}\right)^{\frac{n+2}{2}}}{\left(1+\frac{2}{n+1{,}5}\right)^{n+1{,}5}} \tag{25}$$

die gleichfalls in Tabelle 1 tabelliert sind. Die dort gleichfalls angegebene Funktion L(p) wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Tabelle 1

Werte der Γ-Funktion und einiger verwandter Funktionen, nach Gleichung 16, 23, 24, 25, 34, 45, 13 bis zur 2. Dezimalen berechnet. $p = 2n+1$ (Gleichung 18).

| n = | −1 | −0,75 | −0,5 | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/K (n) | ∞ | 2,71 | 1,73 | 0,89 | 0,50 | 0,44 | 0,50 | 1,00 | 26,5 | ∞ |
| S (n) | 2,00 | 2,1 | 2,2 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,65 | 2,7 | 2,75 | 2,[illegible] |
| N (n) | 0 | 0,5 | 0,66 | 0,80 | 0,84 | 0,92 | 0,94 | 0,97 | 0,98 | 1,[illegible] |
| T (n) | 0,28 | 0,29 | 0,30 | 0,31 | 0,32 | 0,33 | 0,34 | 0,35 | 0,36 | 0,[illegible] |
| M (n) | 0 | 0,39 | 0,52 | 0,70 | 0,77 | 0,83 | 0,90 | 0,93 | 0,96 | 1,[illegible] |
| R(p) L(p) | 0 | 0,36 | 0,49 | 0,68 | 0,77 | 0,88 | 0,90 | 0,94 | 0,97 | 1,[illegible] |
| RLST | 0 | 0,22 | 0,32 | 0,51 | 0,67 | 0,75 | 0,80 | 0,89 | 0,96 | 1,[illegible] |

Während 1/K(n) bei etwa $n=2$ ein Minimum hat und an beiden Enden des zur Diskussion stehenden n-Intervalls unendlich wird und während die Hilfsgrößen S(n) und T(n) praktisch im ganzen Intervall konstant bleiben, sind die übrigen Funktionen bei $n \gtrsim 3$ praktisch vom Werte 1 und sinken mit abnehmendem n erst langsam, dann immer schneller, jede Funktion in etwas anderem Maße, gegen den Wert 0. Dies ist der Grund dafür, daß in der späteren Berechnung die Flüssigkeitskomponente mit zunehmender statistischer Schwankung der Partikelgrößen, also abnehmendem n, schließlich ganz gegenüber der Partikelstreuung vernachlässigbar wird.

Nun aber zurück zur Maxwellschen Statistik: Offensichtlich ist diese infolge von (13) stets normiert:

$$\int_0^\infty V H(y)\, dy = \int_0^\infty g(\alpha, n)\, d\alpha = 1. \tag{26}$$

Für die mittlere Größe von y findet man

$$\bar{y} = c\,\frac{K(n)}{K(n+1)}, \tag{27}$$

für den wahrscheinlichsten Wert aber

$$y_w = c\sqrt{\frac{n}{2}}. \tag{28}$$

Beide stimmen bereits für $n = 5$ praktisch miteinander überein als Folge dessen, daß dann $g(\alpha, n)$ praktisch schon gegenüber der Funktion $y = c\alpha$ als „Punktfunktion" wirkt, eine Tatsache, von der später Gebrauch gemacht wird. Man kann dann y innerhalb des ganzen Bereiches merklicher g-Werte praktisch konstant und vom Werte $y = y_w$ setzen. Ebenso findet man für das mittlere Längenquadrat:

$$\overline{y^2} = c^2\,\frac{K(n)}{K(n+2)} \tag{29}$$

und für den mittleren Kubus:

$$\overline{y^3} = c^3\,\frac{K(n)}{K(n+3)}. \tag{30}$$

Für die mittlere statistische Schwankung gilt bekanntlich:

$$\Delta y = \sqrt{\overline{y^2} - \bar{y}^2} = \bar{y}\cdot g_y. \tag{31}$$

Dabei ist $g_y$ die mittlere relative statistische Schwankung. Man findet für sie aus (27) und (29).

$$g_y = \sqrt{\frac{K^2(n+1)}{K(n)\,K(n+2)} - 1} \cong \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}, \tag{32}$$

wobei rechts die bereits besprochene Näherung steht. Man sieht in Abb. 5, wie diese relative Schwankung mit zunehmendem n asymptotisch gegen o, mit abnehmendem n aber gegen unendlich geht.

Schließlich interessiert auch noch die integrale Breite der Statistik, die wegen der Normierungsbedingung (26) einfach gleich ist dem reziproken Wert von g in seinem Maximum:

$$\Delta g = 1/g_{\max}.$$

Unter Benutzung der Stirlingschen Formel (15) findet man, indem man in (12) den Wert von $y_w$ aus (28) einsetzt, für nicht zu kleines $n \gtrsim 20$

$$\Delta g = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cong 1{,}25, \tag{33}$$

ein Wert, der aber auch bei $n = 4$ noch auf etwa 15% genau stimmt. Bei $n = 4$ etwa hat sich (Abb. 4) die g-Statistik bereits völlig vom Punkt $\alpha = 0$ gelöst und behält mit wachsendem n praktisch nun ihre Form bei, wobei sie lediglich immer weiter nach rechts wandert, entsprechend also $\Delta g$ konstant bleibt. Auch diese Bemerkung ist für die späteren Berechnungen von Bedeutung.

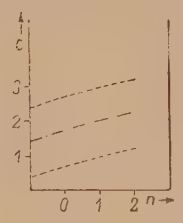



Abb. 6 Argumente von L(p,c), die bei der Auswertung des Integrals der Gleichung 45) interessieren
. . . . . wirksam werdender Bereich mit
. — . Mittellinie, die L(p) entspricht (Gleichung 36).

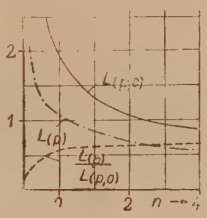



Abb. 7 Die Funktion L(p,o) · — (Gleichung 37) und L (p) — . — (Gleichung 36, 40) sowie L(p)/L(p, o) — — —

## VI. Eine Hilfsfunktion

Von Bedeutung für die spätere Berechnung ist ferner das bestimmte Integral L(p, c), das gleichfalls in die Klasse der Gammafunktion gehört und definiert ist durch:

$$L(p,c) = \int_{-1}^{+1} (1-v)^n\, e^{-c^2 v^2}\, dv. \tag{34}$$

Substituiert man $v = \sin x$, so kommt man für $p > 1$ auf die Funktionalgleichung:

$$(p-1)\,L(p-2,c) = (p-2c^2)\,L(p,c) + 2c^2\,L(p+2,c). \tag{35}$$

Zur anschaulichen Beschreibung stellt man L am besten als Funktion der orthogonalen Koordinaten n, c dar (Abb. 6). In Abb. 7 ist speziell als Funktion von n

$$L(p,0) \quad \text{und} \quad L(p) = L\left(p, \sqrt{\frac{p+5}{2}}\right) \tag{36}$$

dargestellt, also in der Darstellung der Abb. 6 der Wert von L längs der Abszisse und längs der strichpunktierten Kurve

$$2c^2 = p+5; \quad c^2 = n+3.$$

Die Funktion L(p, o) gewinnt man sofort aus der Funktionalgleichung (35), indem man dort $c = o$ setzt. Denn die Verwandtschaft mit (16) ist unverkennbar. Und man findet auch hier unter Benutzung der Identität (19):

$$L(p,0) = \lim_{k\to\infty} \frac{p+2}{p+1}\,\frac{p+4}{p+3}\cdots\frac{k}{k-1}\sqrt{\frac{2\pi}{k+1}}. \tag{37}$$

Weiterhin ergibt sich aus (34) unter Substitution der Identität

$$e^{-c^2v^2} = e^{-c^2}\cdot e^{c^2(1-v^2)}$$

und unter Entwicklung in eine Reihe:

$$L(p,c) = e^{-c^2}\left[L(p,0) + \frac{c^2}{1!}L(p+2,0) + \frac{c^4}{2!}L(p+4,0)\ldots\right] \tag{38}$$

Benutzt man die in (37) zu erkennende Rekursionsformel

$$\frac{L(p+2,0)}{L(p,0)} = \frac{p+1}{p+2}, \tag{39}$$

so läßt sich (38) auch in der Form schreiben:

$$L(p,c) = e^{-c^2}L(p,0)\left[1 + c^2\frac{p+1}{p+2} + \frac{c^4}{2!}\frac{p+1}{p+2}\frac{p+3}{p+4} + \ldots\right] \tag{40}$$

Diese eignet sich besonders zur numerischen Berechnung, und es ist hieraus der Wert von L(p) (Gleichung (36)) errechnet und in Tab. 1 nach Multiplikation mit R(p) aus (16) eingetragen. Es interessiert nun aber auch, wenigstens in groben Zügen, das Verhalten von L(p, c) in Abhängigkeit von c. Zunächst ergibt sich aus (38) und (40):

$$\lim_{p\to -1} L(p,c) = e^{-c^2}L(p,0); \tag{41}$$

$$\lim_{p\to \infty} L(p,c) = L(p,0). \tag{42}$$

Für n = 0 findet man (vgl. (34)), daß L(1, c) dem Gaußschen Fehlerintegral entspricht. Durch partielle Differentiation von (34) nach c erhält man ferner:

$$\frac{\delta L(p,c)}{\delta c} = 2c\,[L(p+2,c) - L(p,c)]. \tag{43}$$

Alle diese Gleichungen besagen, daß L bei konstantem p in Abhängigkeit von c dargestellt stets monoton mit wachsendem c in Form einer glockenförmigen Kurve gegen Null geht.

Nun interessiert L(p, c), wie man später erkennen wird, allein in dem in Abb. 6 punktiert umrandeten Bereich

$$c = \sqrt{\frac{p+5}{2}} \pm 1{,}25 = \sqrt{n+3} \pm 1{,}25. \tag{44}$$

Innerhalb dieses Bereiches aber sinkt in Richtung c die Funktion L stets nur so gelinde ab, daß ihr gegenüber eine Maxwellsche Statistik g(p+5,c) praktisch als Punktfunktion wirkt, so daß man in Analogie zu dem bei Gleichung (27) und (28) Gesagten dann wird schreiben können*):

$$\int_0^\infty g(p+5,\alpha)\,L(p,\alpha r)\,d\alpha \cong L\left(p, r\sqrt{\frac{p+5}{2}}\right)\frac{K(p)}{K(p+5)} \tag{45}$$

*) Für n = 0 macht man dadurch bei der Bestimmung des Maximums der Flüssigkeitsinterferenzen einen Fehler von etwa 6%, für n = −0,5 einen solchen von 20%, der aber bei der späteren Abschätzung dieser Maximalwerte wieder durch eine andere Vernachlässigung praktisch aufgehoben wird.

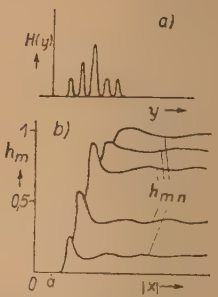



Abb. 8 Schematische Darstellung des Zustandekommens der mittleren Abstandsstatistik $h_m$ (Gleichung 46) aus den Partialstatistiken $h_{mn}$ bei diskontinuierlicher Partikelstatistik H.

## VII. Partielle und mittlere Abstandsstatistiken

Es soll besprochen werden, wie man von der partiellen zur mittleren Abstandsstatistik gelangt. Gegeben seien also die Partial-Abstandsstatistiken $h_{mn}$, die für jede Kombination m, n zweier Sorten m und n mit den Sphärenradien a und y verschieden sein wird. Es sei $h_m$ die mittlere Abstandsstatistik bei gegebener Sorte m der Bezugspartikel. Um die Verhältnisse anschaulicher zu gestalten, ist in Fig. 8a eine diskontinuierliche Statistik H(y) angenommen, die nur bei einigen diskreten Werten $y = y_n$ steile Spitzen hat. Die Integration von H um jeden dieser Punkte $y_n$ herum ergäbe den Anteil $W_n$, wegen der Normierungsbedingung (26) muß also stets gelten:

$$\sum_n W_n = 1.$$

Zu jeder m, n-Kombination gehört nun irgendeine Partialstatistik. Bei Quecksilber (Abb. 3a) waren alle Partialstatistiken gleich. Das ist bei verschieden großen Partikeln nicht zu erwarten. Im Gegensatz zu dort werden nun die Nebenmaxima (Abb. 3a III und IV) weniger gut ausgebildet, das Hauptmaximum I verwaschener sein. Doch spielt dies für die weiteren Überlegungen keine wesentliche Rolle. Die Partialstatistiken mögen beschaffen sein wie sie wollen, stets entsteht ein Bild, wie es schematisch in Abb. 8b gezeichnet ist: Sie überlagern einander, wobei jede entsprechend dem Wert von $y_n$ gegen die andere verschoben ist und mit $W_n$ multipliziert werden muß:

$$h_m = \sum_n W_n\, h_{mn}.$$

Kennzeichnet man die Sorte m durch ihren Sphärenradius a, die Sorte n durch ihren Sphärenradius y, so findet man, wenn man wieder zu kontinuierlichen Statistiken übergeht, für die Gesamtstatistik, bezogen auf die Sorte m = a,

$$h_a(x) = \int_0^\infty H(y)\, h_{ay}(x)\, dy\,. \qquad (46)$$

Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß sich bei dieser Integration die etwa noch vorhandenen Nebenmaxima völlig gegeneinander auslöschen, falls nur die Statistik H genügend verwaschen ist. Dieses gerade soll durch Bedingung 5 ausgesprochen sein: Falls H eine Punktstatistik ist, treten natürliche Nebenmaxima auf (flüssiges Quecksilber). Falls H eine geringe statistische Schwankung zeigt (Flüssigkeitsgemische), sind einerseits die Nebenmaxima der Partialstatistiken verwischter, andererseits tritt bis zu einem gewissen Grad der Auslöschungseffekt der Abb. 8 in Kraft. Die Versuche haben gezeigt, daß bei Gemischen, die einer relativen statistischen Schwankung der Statistik VH(y) von noch nicht 10% entsprechen (der Parameter n der Maxwell-Statistik hat nach (32) also etwa den Wert 100), die Nebenmaxima in der Gesamtstatistik

$$h(x) = \int_0^\infty \int_0^\infty H(y)\, H(a)\, h_{ay}(x)\, dy\, da$$

bereits weitgehend ausgelöscht sind[14]). Die in Abschnitt II erwähnte Bedingung 5 besagt nun, daß die Statistik H so verwaschen sein soll, daß im Endeffekt keinerlei Nebenmaxima mehr in der mittleren Abstandsstatistik h(x) in Erscheinung treten. Ob dieses bei n = 50 oder bei n = 5 praktisch realisiert ist, soll nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchung sein. Es beschränkt sich diese vielmehr auf nicht zu große n, also genügend polydisperse Systeme, um stets die Bedingung 5 als erfüllt betrachten zu können.

Um sich ein Bild über die Partialstatistiken $h_{mn}$ zu machen, genügt es offensichtlich, nur diejenigen ihrer Eigenschaften zu diskutieren, die im Endeffekt auch bei der Röntgenstreuung wirksam werden. Dazu gehören dann die Nebenmaxima nicht. Man kann in erster sehr grober Näherung die Partialstatistik einer Treppenfunktion gleichsetzen, erhält also für $1-h_{mn}$ entsprechend Abb. 9 etwa den Ansatz:

$$-h_{mn} = \begin{cases} 1 \text{ für } 0 \leqq x \leqq a+y \\ -\dfrac{1}{w^3-1} \text{ für } a+y \leqq x \leqq w(a+y) \\ 0 \text{ für } w(a+y) < x \end{cases} \qquad (47)$$

mit $w < 1$.

w wird der Wirkungsbereichquotient genannt. Er gibt an, um wieviel im Effekt der Wirkungsbereichradius größer ist als der Nachbarschaftsradius. Punktiert ist in Abb. 9 noch ein allgemeinerer stetiger Ansatz für

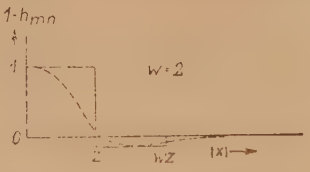



Abb. 9 ——— Treppen-Partialstatistik und ..... Gaußsche Partialstatistik mit Wirkungsbereichquotient und Nachbarradius z (Gleichung 47)

die Partialstatistik eingezeichnet, der den physikalischen Gegebenheiten weitgehend entsprechen dürfte und später auch zur Berechnung benutzt wird (Gl. (76)). Anschaulich leichter ist es aber, zunächst allein von der Treppenpartialstatistik zu sprechen.

In jedem Fall ist die Gesamtwahrscheinlichkeit, eine Partikel der Sorte n im Systemvolumen anzutreffen, gleich 1. Da sich $h_{ay}$ aber nur auf den Abstand zweier verschiedener Partikel bezieht, so gelten, wie man leicht beweisen kann, die folgenden fundamentalen Beziehungen:

$$\lim_{x \to 0} h_{ay}(x) = 0; \quad \int [1 - h_{ay}(x)]\, dv_x = v_a\,, \qquad (48)$$

wobei $v_a$ das Volumen der Bezugssphäre ist. Die Nichtbeachtung dieser rechts stehenden Beziehung (48), hat in früheren Untersuchungen von Guinier[8]), Warren[20]), Gingrich[21]), Kratky[19]) und Porod[11]) zu teilweise schwerwiegenden Fehlschlüssen geführt.

Man überzeugt sich leicht, daß der Ansatz(47) und (76) dieser Grundforderung (48) jeder statistischen Überlegung gerecht wird. Dieses wird für die späteren Überlegungen bedeutungsvoll.

## VIII. Die Streuamplitude und ihre drei Komponenten. Partikel-, Volumen- und Wirkungsbereichfaktor

### 1. *Punktförmige Partikel und unbegrenztes Streuvolumen*

Jede Partikel habe vereinfachend zunächst die Gesamtstreumasse 1. Infolge ihrer Punktförmigkeit ist die Streudichteverteilung also etwa darstellbar durch[12]):

$$P^1(x - x_n) = \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{(\pi \alpha^2)^{3/2}}\, e^{-\left(\frac{x - x_n}{\alpha}\right)^2}\,. \qquad (49)$$

Hierbei ist $x_n$ also die Lage der Partikel im Raum. Der Index 1 gibt wie üblich an, daß das Raumintegral von $P^1$ den Wert 1 hat. Setzt man $x_n = 0$, so erhält man für den Partikelfaktor entsprechend (7) einfach:

$$f_n(b) = 1\,.$$

Offensichtlich ist die Gesamtstatistik aller N Partikel, bezogen auf die Partikel m, die also der Ursprungsort des Radiusvektor $x_{mn}$ ist (Abb. 2), gegeben durch:

$$z_m{}^1(x) = P^1(x) + \frac{N-1}{v} h_{mn}(x). \quad (50)$$

Der Index 1 kennzeichnet hier, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit für jede einzelne Partikel, im Systemvolumen angetroffen zu werden, den Wert 1 hat. z stellt nichts weiter dar als eine Erweiterung der aus der klassischen Kristallographie bekannten Gitter-Punktfunktion.

Die Streuamplitude dieses Haufwerkes aus punktförmigen Partikeln ist einfach durch die Fouriertransformierte von $z^1$ gegeben, falls man sie auf die Partikel m bezieht:

$$A_m(b) = \mathfrak{F}[z_m{}^1(x)] = 1 + \frac{1}{v_s} P^1(b) - \beta_m(b), \quad (51)$$

indem man in (50) die Identität einsetzte

$$h_m = 1 - (1 - h_m) \quad (52)$$

und $\beta_m$ entsprechend (9) der Wirkungsbereichfaktor der Gesamtstatistik $h_m$ ist. $P^1(b)$ ist ganz entsprechend (49) eine Punktfunktion bei b=0 im Fourierraum.

Der erste Summand in (51) entspricht der „Partikelstreuung", die wegen der Punktförmigkeit der Partikel im ganzen Fourierraum den Wert 1 hat. Der zweite Summand entspricht der allein durch die äußeren Formen des Systemvolumens bedingten „Volumstreuung", während der letzte Summand die „äußeren Interferenzen" repräsentiert. Diese drei Komponenten treten auch bei allen weiteren Rechnungen auf. Insbesondere sind sie auch von Debye angegeben[13]).

### 2. *Partikelfaktor und begrenztes Systemvolumen*

Offensichtlich gewinnt man nun (bei zunächst unbegrenztem Systemvolumen) die Streudichteverteilung im physikalischen Raum, bezogen auf die Partikel m, dadurch, daß man die Gesamtstatistik $z_m{}^1$ mit der mittleren Streudichteverteilung $\overline{\rho_n(x)}$ aller Partikelsorten n faltet*):

$$\rho_{m\infty}(x) = \widehat{z_m{}^1(x)\,\overline{\rho_n(x)}}.$$

Nach dem Faltungssatz (5) der Fouriertransformation ergibt sich also entsprechend (51) für die gesamte Streuamplitude, bezogen auf die Partikel m:

$$A_{m\infty}(b) = \overline{f_n(b)} + \rho_0 P^1(b) - \overline{f_n(b)}\,\beta_m(b). \quad (53)$$

Infolge der Punktförmigkeit des Volumenfaktors ist hier nämlich die mittlere Streudichte gegeben durch

$$\rho_0 = \frac{N-1}{v}\overline{f_n(0)} \quad (54)$$

Führt man nun ein begrenztes Systemvolumen ein durch den Ansatz

$$\rho_m(x) = \rho_{m\infty}(x) \cdot \Psi(x), \quad (55)$$

wobei $\Psi(x)$ durch (8) definiert ist, so kann man diesmal den Faltungssatz (6) zur Anwendung bringen, erhält also für die vom begrenzten Systemvolumen gestreute Amplitude, bezogen auf die Partikel m:

$$A_m(b) = \widehat{A_{m\infty}(b)\,V(b)}. \quad (56)$$

Es ist im Fourierraum also die Amplitude des unbegrenzt großen Systemvolumens zu falten mit dem Volumfaktor, dies wieder ganz in Analogie zu den bei realen Kristallen geltenden Verhältnissen[12]). Im Gegensatz zu dort wird nun aber unter ganz bestimmten Voraussetzungen hier eine Zerlegung in 3 Komponenten wirksam, wie man durch Substitution von (51) sofort erkennt:

$$A_m(b) = A_1(b) + A_2(b) + A_3(b) \quad (57)$$

Diese (bei realen Kristallen nicht angewandte) Zerlegung wird nämlich dann und nur dann sinnvoll, wenn Bedingung 2 (Abschnitt II) erfüllt ist. Um dieses zu erkennen, betrachtet man zunächst die dritte Komponente.

### 3. *Die Komponente der Flüssigkeitsinterferenzen*

Es gilt:

$$A_3(b) = -\int V(c)\,\overline{f_n}(b-c)\,\beta_m(b-c)\,dv_c,$$

zu integrieren über den ganzen Fourierraum. Dieses Integral entartet in den Ausdruck

$$A_3(b) = -\overline{f_n}(b) \cdot \beta_m(b) \quad (58)$$

dann und nur dann, wenn der Volumenfaktor praktisch gegenüber dem Wirkungsbereichfaktor als Punktfunktion wirkt (Bedingung 2). Andernfalls ist entweder der komplizierte Faltungsprozeß im Fourierraum vorzunehmen oder es sind andere Methoden zu ersinnen (wie etwa bei den realen Kristallen), um dem Streuproblem gerecht zu werden.

Die Gültigkeit der vereinfachten Beziehung (58) ist gleichbedeutend damit, daß man sich im Fourierraum auf die Diskussion des Bereiches der stark gestörten Reflexe

*) Dieser Faltungsprozeß ist vor allen in „verdickten" kolloiden Systemen nicht so ohne weiteres erlaubt. Bei der weiter unten durchgeführten Berechnung der Streuintensität wird eine kompliziertere allgemeingültige Berechnung durchgeführt.

und Flüssigkeitsinterferenzen des „Gitterwerkes" beschränkt, das die räumliche Anordnung der einzelnen Partikel beschreibt[1])[2]) Ballen sich jedoch die Partikel zu „clusters" zusammen, deren Eigenvolumen nicht mehr groß ist gegenüber dem Wirkungsbereich der Partikel, so wirken auch diese clusters bei entsprechend kleineren Streuwinkeln als „Partikel", eine Komplikation, die im Folgenden nicht behandelt werden soll. Warren[22]) hat den Einfluß dieser cluster-Bildung bei der Kleinwinkelstreuung amorpher Kohle bereits erörtert.

*4. Die Komponente der Volumenstreuung*

Für sie gilt stets*):

$$A_2(b) = \rho_0 V(b). \tag{59}$$

Denn stets ist $P^1(b)$ gegenüber dem Volumenfaktor eine Punktfunktion.

*5. Die Komponente der Partikelstreuung*

Es folgt für sie aus (51) und (56):

$$A_1(b) = \int V(c)\,\overline{f_n}(b-c)\,dv_c\ ,$$

wieder zu erstrecken über den ganzen Fourierraum. Dieses Integral entartet in

$$A_1(b) = \overline{f_n}(b), \tag{60}$$

falls der Volumenfaktor praktisch gegenüber dem mittleren Partikelfaktor als Punktfunktion wirkt. Diese Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn die Zahl der Partikel genügend groß ist. Sie ist erst recht erfüllt, wenn Bedingung 2 gilt. Es ist dann immer die Komponente $A_3$ nichts weiter als die interferenzlose Superposition der Beugungsbilder aller Einzelpartikel.

## X. Nachbarschafts- und Wirkungsbereichfaktor

Wie bereits in Abschnitt VII angekündigt, wird man sich bei der weiteren Berechnung nicht mit der allzu rohen Idealisierung der effektiv wirksam werdenden Partialstatistik $l_{mn}$ durch eine Treppenfunktion nach (47) und Abb. 9 begnügen, sondern diesen Ansatz noch weiter verfeinern. Dazu ist es zweckmäßig, sich Gedanken zu machen über die Fouriertransformation einer derartigen Ortsfunktion. Man wird auch hier wieder, vom einfachsten Fall beginnend, schrittweise am schnellsten das Wesentliche erkennen können. Es werden dazu verschiedene Ortsfunktionen G(x) besprochen:

*) Besonders Kratky hat die Volumenstreuung diskutiert und auch experimentell untersucht[9]). Er nennt sie „Formstreuung".

*1. G(x) ist eine Stufenkurve*

G(x) sei also definiert durch:

$$G(x) = \begin{cases} 1 \text{ für } x \leqq z = y + a \\ 0 \text{ für } x > z. \end{cases} \tag{61}$$

Dabei entspräche z gemäß (1) dem Radius der Nachbarschaftsbereichsphäre. Die Fouriertransformierte von G gibt also nichts weiter als die Streuamplitude einer homogen mit der Streudichte 1 erfüllten Kugel vom Radius z, bezogen auf $x = 0$.

Zur Abkürzung werde gesetzt:

$$u = 2\pi|b|. \tag{62}$$

Schon Debye[13]) hat die Lösung angegeben:

$$A_4 = Q_4 \frac{u\cos u - \sin u}{u^3} \tag{63}$$

mit

$$Q_4 = \frac{4\pi}{3} z^3.$$

$Q_4$ ist nichts anderes also als die Gesamtstreumasse. Guinier[3]) hat diese Streufunktion zur Berechnung der Partikelstreuungskomponente in kolloiden Systemen benutzt, wobei er eine Näherung von (63) benutzte

$$A_5 = Q_4\, e^{-\frac{(uz)^2}{10}}. \tag{64}$$

Entwickelt man (63) und (64) in eine unendliche Reihe, so stimmen beide in den ersten beiden Gliedern exakt, in den weitern langsam schlechter werdend überein. Dies stört in einer Reihe von Fällen, z. B. dem von Guinier benutzten, nicht, führt aber in anderen Fällen zu Schwierigkeiten, wie man im Folgenden erkennen wird.

*2. G(x) ist eine Gaußsche Kurve*

Es sei:

$$G(x) = e^{(x/d)^2}. \tag{65}$$

Die Fouriertransformierte ist wieder eine Gaußsche Kurve[12]):

$$A_6 = Q_6\, e^{-(\pi d b)^2} \tag{66}$$

mit

$$Q_6 = (\pi d^2)^{3/2}.$$

Wie man aus der Definition (2) der Fouriertransformation erkennt, ist stets für $b = 0$:

$$A(0) = \int G(x)\,dv_x = Q.$$

Diese Bedingung ist in (63), (64) und (65) erfüllt. Wie man weiter aus der Definition der Inverstransformation (4) erkennt, muß auch stets gelten:

$$G(1) = \int A(b)\,dv_b = 1.$$

Diese Bedingung wird offensichtlich von der Näherung (64) nicht erfüllt, denn man findet dort:

$$\int A_5\, dv_b = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2,5}{\pi}\right)^{3/2} \sim 3.$$

Wenn man also die Näherung (64) zur Untersuchung von Streuphänomenen in Winkelbereichen weit außerhalb des Bereiches merklicher Amplituden heranzieht — und dies wird im Folgenden notwendig sein — so muß man bei Benutzung der Guinierschen Näherung statt $Q_4$ stets schreiben:

$$v_N = Q_5 = \frac{4\pi}{9} z^3. \tag{67}$$

Was dieses aber bedeutet, sieht man im Folgenden:

### *3. Berechnung des G(x) mittels des Streumassenradius R*

Guinier hat zur Berechnung der Fouriertransformierten von Ortsfunktionen G(x), die nicht allzu sehr vom Gaußschen Typ abweichen, die folgende Näherung gegeben:

$$A_7 = Q_7\, e^{-\frac{(u R)^2}{6}} \tag{68}$$

mit

$$Q_7 = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2} R^3$$

und

$$R^2 = \frac{1}{Q_7}\int x^2\, G(x)\, dv_x .$$

R ist also nichts anderes als der mittlere Trägheitsradius der Verteilung G(x), wenn man von Massen statt von Streumassen spricht (rayon de giration). Für die Stufenkurve errechnet man

$$R = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot z \tag{69}$$

und bekommt dann offensichtlich wieder die Guiniersche Näherung 64, wobei nun aber richtig statt $Q_4$ der Wert von $Q_5 = v_N$ in Erscheinung tritt. Für die Gaußsche Kurve errechnet man

$$R = \sqrt{\frac{3}{2}}\, d.$$

Nur in diesem Fall also herrscht strenge Übereinstimmung zwischen der Näherung (68) und der exakten Lösung (66), während schon bei der Stufenkurve (61) Fehler auftreten, die dann und nur dann sich nicht nachteilig bemerkbar machen, wenn man nicht bei zu großen Streuwinkeln Untersuchungen anzustellen hat. Noch beachtlicher werden die Differenzen, wenn die Ortsfunktionen nicht mehr, wie hier, kugelsymmetrisch sind*).

*) Hierauf hat besonders G. Porod hingewiesen [11]).

### *4. Der Wirkungsbereichfaktor*

Wie dieser auch im einzelnen beschaffen sein mag, stets muß er den folgenden beiden „Fundamentalforderungen" gehorchen, die sich direkt aus dem Wesen der Fouriertransformation und den Eigenschaften von $1-h_{mn}$ ergeben:

Aus

$$\lim_{x\to 0} 1 - h_{ay} = 1$$

und aus (48) folgt stets:

$$v_s \int \beta_{ay}\, dv_b = 1, \tag{71}$$

$$\lim_{b\to 0} \beta_{ay} = \frac{v_a}{v_s}. \tag{72}$$

Beiden Fundamentalforderungen wird man stets durch den Ansatz gerecht:

$$1-h_{ay} = \frac{1}{w^3-1}\left\{\left[w^3-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right] G(x) - \left[1-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right] G\left(\frac{x}{w}\right)\right\} \tag{37}$$

wobei G(x) eine beliebige Ortsfunktion ist, für die nur $G(0)=1$ gelten muß und $G(\infty)=0$. Für den Wirkungsbereichfaktor folgt:

$$\beta_{ay} = \frac{1}{v_s(w^3-1)} \left\{\left[w^3-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right] \mathfrak{F}[G(x)] - \left[1-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right] \mathfrak{F}\left[G\left(\frac{x}{w}\right)\right]\right\} \tag{74}$$

Unter Benutzung des Streumassenradius, wo sich also angenähert für die Fouriertransformierte von G Gleichung (68) ergibt, findet man hieraus:

$$\beta_{ay} = \frac{Q_7}{v_s}\frac{w^3}{w^3-1} \left\{\left[w^3-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right]\left[e^{-\frac{(u R)^2}{6}} - w^3\left(1-\frac{a}{a+y}\right)^3\right] e^{-\frac{(u R w)^2}{6}}\right\}. \tag{75}$$

Dieser Ansatz dürfte von großer Allgemeingültigkeit sein. Vorausgesetzt ist lediglich dabei, daß Bedingung 5 erfüllt ist. Er besagt also, daß die effektiv in der Streuintensität wirksam werdenden Partialstatistiken praktisch keine Nebenmaxima aufweisen, wenn nur Partikel genügend verschiedener Größe zusammenwirken. Ob die Partialstatistiken nun (nach Abzug dieser nicht zum Tragen kommenden Nebenmaxima) mehr vom Typ einer Treppenkurve, oder einer vielleicht mehr an Gaußsche Verteiteilungen erinnernden verwaschenen Form sind (Abb. 3b), stets läßt sich ihre Fouriertransformierte nach der Guinierschen Näherung mittels des Streumassenradius des Nachbarschaftsbereiches in der Form (75) darstellen, die den wirklichen Verhältnissen weitgehend angepaßt sein dürfte.

Exakt gilt (75), falls die Partialstatistik die Form hat:

$$1-h_{ay}(x)=\frac{1}{w^3-1}\left\{\left[w^3-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right]e^{-(x/d)^2}-\left[1-\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\right]e^{-(x/wd)^2}\right\}. \tag{76}$$

und damit dem in Abb. 9 dargestellten Gaußschen Fall entspricht. Führt man wieder, um anschaulicher zu bleiben, mittels (69) den Radius z der Nachbarschaftssphäre ein, so ergibt sich aus (67) und (75) schließlich die Gleichung, mit der später weiter gerechnet wird:

$$\beta_{ay}=\beta'_{ay}+\beta''_{ay}$$

$$\beta'_{ay}=\frac{v_N}{v_s}\frac{w^3}{w^3-1}\left(e^{-\frac{(uz)^2}{10}}-e^{-\frac{(uzw)^2}{10}}\right). \tag{77}$$

$$\beta''_{ay}=\frac{v_N}{v_s}\frac{1}{w^3-1}\left(\frac{a}{a+y}\right)^3\left\{w^3e^{-\frac{(uzw)^2}{10}}-e^{-\frac{(uz)^2}{10}}\right\}.$$

Sind insbesondere alle Partikel gleichgroß (wo wegen Bedingung 5 der Ansatz (77) an sich keine Gültigkeit mehr hat), ist der Partikelsphärenradius nun also doppelt so groß als der Nachbarschaftsbereichradius, so gilt:

$$\lim_{n\to\infty}\frac{v_N}{v_s}=\frac{8}{3}, \tag{78}$$

wobei der Faktor 3 also durch (67) bedingt ist.

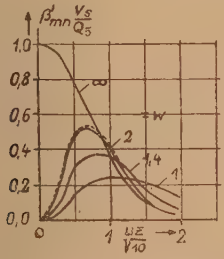



Abb. 10 Partielle Wirkungsbereichfaktoren $\beta'_{mn}$ für verschiedene Werte w des Wirkungsbereichquotienten (Gleichung 77). ..... Näherung nach Gleichung 83 für w = 2

In Abb. 10 ist $\beta_{mn}'$ als Funktion von $\sqrt{\frac{uz}{10}}$ für verschiedene Werte von w dargestellt. Stets nimmt β' bei kleinen Winkeln zunächst quadratisch mit wachsendem Winkel zu und hat bei

$$\left(\frac{uz}{\sqrt{10}}\right)_{max}=\sqrt{\frac{2\lg w}{w^2-1}} \tag{79}$$

ein flaches Maximum vom Wert $-\frac{2w^2}{w^2-1}$

$$\beta'_{max}=\frac{v_N}{v_s}W(w)\cdot w^{-\frac{2w^2}{w^3-1}} \tag{80}$$

mit

$$W(w)=\frac{w^2-1}{w^3-1}w^3. \tag{81}$$

Mit weiter wachsendem Streuwinkel geht β' dann langsam gegen Null. Tab. 2 gibt für verschiedene Werte von $w$ Betrag und Lage dieses Maximums:

Tabelle 2

Betrag und Lage des Maximums des Wirkungsbereichfaktors $\beta'_{mn}$ für verschiedene Werte w des Wirkungsbereichquotienten nach Gleichung (79) und (80).

| $w$ | 1 | 1,1 | 1,4 | 2,0 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{v_s}{v_N}\beta'_{max}$ | 0,245 | 0,29 | 0,38 | 0,55 | 1,0 |
| $\left(\frac{uz}{\sqrt{10}}\right)_{max}$ | 1,0 | 0,95 | 0,83 | 0,68 | 0 |
| $\left(\frac{a+y}{a}\right)^3\frac{v_s}{v_N}\beta''(u_{max})$ | 0,12 | 0,11 | 0,06 | 0,005 | 0 |

Mit Hilfe des Mittelwertsatzes der Differentialrechnung findet man als Näherung von (77)

$$\beta'_{mn}=\frac{v_N}{v_s}W(w)\frac{(uz)^2}{10}e^{-\frac{(uz)^2}{10}\left(\frac{1+w}{2}\right)^2}. \tag{82}$$

Diese Näherung ist für $w=2$ noch sehr gut, wie man aus Abb. 10 erkennt. Da mit größeren Wirkungsbereichquotienten nicht zu rechnen ist, wenn Bedingung 5 gilt, so wird im Folgenden nur mit dieser Näherung (82) weitergerechnet.

Dabei darf rechts vom Maximum von β', also für $u\gtrsim u_{max}$, β'' gegenüber β' vernachlässigt werden, wie einerseits ein Blick auf die letzte Zeile von Tabelle 2 und andererseits die Relation

$$v_s\int\beta'_{ay}\,dv_b=1 \quad \text{und} \quad \int\beta''_{ay}\,dv_b=0$$

lehrt. Denn es muß das Raumvolumen zwischen den in Abb. 3b gezeichneten β'- und β-Kurven links von ihrem Schnittpunkt gleich dem rechts von ihrem Schnittpunkt sein, somit schmiegt sich β' rechts von diesem Schnittpunkt immer näher an β an.

Es fällt bei der Betrachtung von Fig. 10 und Tabelle 2 auf, daß sich $\beta'_{mn}$ nur verhältnismäßig wenig mit $w$ ändert. Es liegt stets zwischen den beiden Grenzkurven

$$\lim_{w\to\infty}\beta'_{mn}=\frac{v_N}{v_s}e^{-\frac{(uz)^2}{10}}, \tag{83}$$

wobei aber

$$\beta'_{mn}(0) = 0$$

$$\lim_{w \to 1} \beta'_{mn} = \frac{v_N}{v_s} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{(uz)^2}{10} e^{-\frac{(uz)^2}{10}}, \tag{84}$$

$$\lim_{w \to 1} \beta'_{max} = \frac{v_N}{v_s} \cdot \frac{2}{3e} = \frac{v_N}{v_s} \cdot 0{,}245. \tag{85}$$

Diese geringe Abhängigkeit von $w$ legt es nahe, für alle Partialstatistiken den gleichen Wert von $w$ anzunehmen, der dann dem mittleren wirksam werdenden Wirkungsbereichquotienten entspricht. Erst durch diese Tatsache gelingt eine einfache Darstellung des Streuphänomens.

## X. Die allgemeinen Streuformeln

Die Streuamplitude einer einzelnen Partikel p ist gegeben durch

$$A_p(b) = f_p(b)\, e^{-2\pi i (b x_p)}, \tag{86}$$

wo $f_p$ ihr Partikelfaktor (Gleichung 7) und $x_p$ die Lage ihres Mittelpunktes im Raum ist. Für die Streuintensität ergibt sich mithin:

$$J = \Sigma \Sigma A_p A_q^{\cdot}, \tag{87}$$

wobei $A^{\cdot}$ konjugiert komplex zu A ist, und die Doppelsumme über alle N Partikel zu nehmen ist. Zunächst wird man zweckmäßig alle Summanden $p = q$ zusammenfassen und erhält damit die Komponente $J_1$ der Partikelstreuung:

$$J_1 = N \overline{f^2}. \tag{88}$$

Dabei bedeutet der Querstrich stets die zahlenmäßige (nicht massen- oder volumenmäßige) Mittelung über alle überstrichenen Größen. Führt man hier die Sphärenstatistik H(y) ein, so kann man auch ebensogut schreiben:

$$J_1 = N \int_0^\infty H(y)\, f_y^2\, dy. \tag{89}$$

Hierbei bedeutet also $f_y$ den mittleren Partikelfaktor der Sorte y, deren Sphärenradius also den Wert y hat. Selbst wenn die einzelnen Partikel irgendwie unregelmäßig gebaut sind, wirken bei Gültigkeit der Bedingung 2 doch soviele Partikel der gleichen Sorte y zusammen, daß ihr Mittelwert $f_y$ kugelsymmetrisch und darum in jedem Fall reell sein muß.

Zur Berechnung der restlichen N(N—1) Summanden faßt man gleichfalls alle Partikel der gleichen Sorte zusammen. Es bezeichne

$$x_{mn} = x_n - x_m \tag{90}$$

wieder den vom Mittelpunkt einer Partikel m zum Mittelpunkt einer Partikel n gespannten Vektor (Abb. 2) und $h_{mn}$ die dieser Kombination m, n entsprechende Partialstatistik. Die Wahrscheinlichkeit, gleichzeitig im Volumelement $dv_m$ den Mittelpunkt der Partikel m und in $dv_n$ denjenigen der Partikel n anzutreffen, ist offensichtlich gegeben durch

$$h_{mn} \frac{dv_m}{v} \frac{dv_n}{v}. \tag{91}$$

Bezeichnet wieder m irgendeine Partikel der Sorte a und n eine Partikel der Sorte y, so kann man schreiben:

$$J_2 + J_3 = N(N-1) \int_0^\infty \int_0^\infty da\, dy\, H(a)\, H(y)\, f_a\, f_y$$

$$\int\int h_{mn} e^{-2\pi i (b x_{mn})} \frac{dv_m}{v} \frac{dv_n}{v}. \tag{92}$$

Wesentliche Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß alle Partikel m und n, die zu einer Kombination a, y gehören, auch wirklich die gleiche Abstandsstatistik haben, daß also die Zahl der Bezugspartikel m der Sorte a, die so nahe an der Systemoberfläche liegt, daß ihr Wirkungsbereich diese berührt oder durchsetzt, gering ist gegenüber der Zahl der „inneren" Partikel (Bedingung 2). Führt man weiterhin die für jede Partialstatistik gültige Identität ein

$$h_{mn} = 1 - (1 - h_{mn}), \tag{51}$$

so liefert der erste Summand die Komponente der Volumenstreuung

$$J_2 = \frac{N}{v} \frac{N-1}{v} \left( \int_0^\infty H(y)\, f_y\, dy\, V(b) \right)^2.$$

Wieder vereinfacht sich diese wesentlich, wenn Bedingung 2 erfüllt ist. Dann ist N sehr groß gegen 1 und wieder der Volumfaktor praktisch eine Punktfunktion gegenüber dem Partikelfaktor. Man findet also unter Benutzung von (54):

$$J_2 = [\rho_0 V(b)]^2. \tag{93}$$

Für die Komponente $J_3$ der Flüssigkeitsstreuung aber erhält man, falls Bedingung 2 erfüllt ist:

$$J_3 = -N \int_0^\infty \int_0^\infty da\, dy\, H(a)\, H(y) f_a(b) f_y(b)\, \beta_{a,y}(b) \tag{94}$$

mit

$$\beta_{a,y} = \frac{1}{v_s} \mathfrak{F}(1 - h_{mn}).$$

Da die Gültigkeit von Bedingung 2 angenommen wird, liegt die Komponente $J_2$ der Volumenstreuung bei viel kleineren Winkeln als die übrigen beiden Komponenten, ist also so gut von diesen räumlich getrennt, daß sie im Folgenden nicht weiter besprochen zu werden braucht.

Der Wirkungsbereichfaktor läßt sich entsprechend Abschnitt IX bei nicht zu monodispersen Systemen (Bedingung 5) und bei Beschränkung auf nicht zu kleine Winkel $u \gtrsim u_{max}$ (siehe Gleichung (79)) allein entsprechend (77) und (82) durch die in a und y symmetrische Komponente $\beta'_{ay}$ ausdrücken, wobei also gilt:

$$z = y + a. \tag{1}$$

Zu einer quantitativen Auswertung dieser allgemeingültigen Formeln (89) und (94) ist es aber erforderlich, spezielle Annahmen über die Sphärenstatistik H(y) zu machen. Es ist gezeigt worden, daß sich hierzu die Maxwellsche Statistik besonders eignen wird, da sie bei Variation ihrer beiden Parameter c, n über einen großen Vorrat verschiedenartigster Häufigkeitsverteilungen verfügt*).

## XI. Die Intensitätskomponenten bei Maxwellscher Statistik, Partikeln ohne interferenzmäßig wirksamwerdender kolloider Feinstruktur und konstanter Packungsdichte

Wie die Überschrift besagt, wird im Folgenden angenommen, daß die Partikel im Bereich der zu diskutierenden Kleinwinkelstreuung einen praktisch nur von ihrer äußeren Form und ihrer mittleren Streudichte abhängigen Partikelfaktor aufweisen. Falls also eine kolloide Feinstruktur vorliegt wie etwa bei den Kratkyschen Lamellenbündeln, so soll diese so beschaffen sein, daß sie höchstens außerhalb des hier zu besprechenden Bereiches der Kleinwinkelstreuung Interferenzen erzeugt**) (Bedingung 4). Die Forderung einer konstanten Packungsdichte (Bedingung 3) besagt, daß größere Partikel im statistischen Mittel auch zu größeren Sphären zugeordnet sind. Diese Bedingung wird bis zu einem gewissen Grade stets realisiert sein. Es wäre aber auch nicht schwer, die folgenden Überlegungen noch dahingehend zu modifizieren, daß die Partikelgröße irgendeine vorgegebene Funktion der Sphärengrößen ist. Hier also sei diese Funktion eine Konstante, die Packungsdichte. Daß schließlich die Einführung einer Maxwellschen Statistik keine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit der nun folgenden Resultate bedeutet, da diese Statistik sehr mannigfache Formen annehmen kann, zumal wenn man mehrere derartige Statistiken kombiniert, darauf ist auch bereits aufmerksam gemacht worden. Es werden die folgenden Ergebnisse also einen gewissen Anspruch auf Allgemeingültigkeit beanspruchen dürfen.

Zunächst folgt für den Partikelfaktor unter Benutzung der Näherung (64):

$$f_y(b) = \frac{4\pi}{3}(y\varepsilon)^3 e^{-\frac{(uy\varepsilon)^2}{10}}. \tag{95}$$

Aus (67) und (82) ergibt sich für jeden Partialwirkungsbereichfaktor:

$$v_s \beta'_{a,y} = \frac{4\pi}{9}(y+a)^3 W(w) \frac{[u(a+y)]^2}{10} e^{-\frac{[u(a+y)]^2}{10}}. \tag{96}$$

Die letzte Voraussetzung einer Maxwellschen Statistik möge auf eine Volumenhäufigkeit der Partikelsphären führen von

$$VH(y) = \frac{1}{c} g(n, \alpha) \tag{97}$$

Das mittlere Sphärenvolumen ist offensichtlich gegeben durch:

$$v_s = \frac{4\pi}{3}\int_0^\infty y^3 H(y)\, dy. \tag{98}$$

Es besteht zwischen der zahlenmäßigen Häufigkeit H(y) und der volumetrischen Häufigkeit VH(y) also der Zusammenhang:

$$v_s\, VH(y) = \frac{4\pi}{3} y^3 H(y). \tag{99}$$

Für das (zahlenmäßige) mittlere Quadrat des Sphärenvolumens findet man entsprechend:

$$\overline{v_s^2} = v_s \frac{4\pi}{3} c^3 \frac{K(n)}{K(n+3)}. \tag{100}$$

Schreibt man weiterhin

$$u = 2\pi|b|; \quad k = \frac{uc}{\sqrt{5}}; \quad k\alpha = \frac{uz}{\sqrt{10}};$$

$$a + y = z = \sqrt{2}\, c\alpha; \quad v = \frac{a'}{z}; \quad r^2 = 1 + k^2\frac{\varepsilon^2}{2} \tag{101}$$

*) Eingehende Untersuchungen von Elkin, Hull und Roess[4])[5]) an kolloiden Silikagel-Metalloxydgel-Pulvern nach verfeinerten Auswertungsmethoden für die Komponente $J_1$ der Partikelstreuung haben stets innerhalb der Fehlergrenzen der Auswertungsmethode auf derartige Maxwellsche Statistiken entsprechend (11) und (12) geführt.

**) Es ist trivial, daß diese Bedingung immer dann erfüllt ist, wenn jede Partikel aus einer großen Anzahl von „Unterpartikeln" besteht, seien dies nun Teilchen von kolloiden Ausmaßen oder Einzelmoleküle und Atome. In einer weiteren Abhandlung wird gezeigt werden, daß diese Bedingung aber auch schon praktisch erfüllt sein kann, wenn die Partikel nur wenige Unterpartikel enthält, die von sehr unterschiedlicher Größe sind. Dieses berechtigt wird man der Bedingung 4 also keine sehr einschränkende Rolle zuzusprechen haben. Es wird vielmehr die Mehrzahl der kolloiden Systeme (mehr oder weniger) dieser Bedingung genügen.

$$C_1 = \frac{4\pi}{9} N W(w) v_s \varepsilon^6 (\rho_P - \rho_D)^2$$

$$C_2 = C_1 R(p) (\sqrt{2}\, c)^3 \quad \frac{K(p)}{K(p+5)} \qquad (102)$$

$$C_3 = N \varepsilon^6 \overline{v_s^2} (\rho_P - \rho_D)^2 .$$

Für die Komponente $J_1$ ergibt sich dann*):

$$J_1 = N \varepsilon^6 v_s \frac{4\pi}{3} (\rho_P - \rho_D)^2 \int_0^\infty y^3 V H(y)\, e^{-\frac{(u\varepsilon y)^2}{5}} dy$$

also [6])

$$J_1 = C_3 \frac{1}{1 + k^2 \varepsilon^2 \frac{n+4}{2}} . \qquad (103)$$

Die Berechnung der Flüssigkeitskomponente erfordert etwas mehr Mühe. Zunächst ist: indem man in (77) nur die symmetrische Komponente β' berücksichtigt und die entsprechende Flüssigkeitskomponente mit $J'_3$ bezeichnet:

$$J_3' = -C_1 \int_0^\infty \int_0^\infty z^3 V H(y)\, V H(a)\, dy\, da \frac{(u z)^2}{10} \cdot e^{-\frac{(u z)^2}{10} \cdot \left(\frac{1+w}{2}\right)^2 - \frac{(u\varepsilon)^2}{10}(y^2 + a^2)} .$$

Offensichtlich ist der Integrand symmetrisch in y und a. Er ist schematisch in Abb. 11

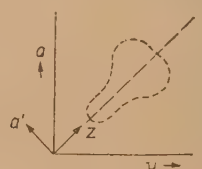



Abb. 11 Zur Integration von J'3 (Gleichung 104 bis 107)

in einem orthogonalen y, a-Koordinatensystem durch Niveaulinien gleicher Integrantenwerte dargestellt. Eine Koordinatendrehung um 45° mit gleichzeitiger Maßstabvergrößerung um den Faktor $\sqrt{2}$ läßt zur weiteren Berechnung das orthogonale Koordinatensystem a', z geeignet erscheinen, für das dann also gilt:

$$\begin{aligned} y + a &= z; & 2y &= z - a' \\ a - y &= a'; & 2a &= z + a' . \end{aligned} \qquad (104)$$

Es folgt hieraus:

$$y^2 + a^2 = \frac{1}{2}(z^2 + a'^2); \qquad dy\, da = \frac{1}{2} dz\, da'. \qquad (105)$$

*) Die von Kratky und Wurster[23]) experimentell an Hermansschen Hydratzellulosefäden beobachtete Proportionalität der Kleinwinkelstreuung zu $|\rho_P - \rho_D|^3$ hat, wie die Autoren bemerken, ihre Ursache offensichtlich darin, daß das Dispersionsmittel intramizellar mit den Partikeln reagiert, ein Effekt, der hier außer acht gelassen werden kann.

Man findet dann

$$J_3' = -C_1 \int_0^\infty dz\, e^{-\frac{(u z)^2}{10}\left[\left(\frac{1+w}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right]} \frac{(u z)^2}{10} z^3 \cdot Y(z, \varepsilon)$$

mit

$$Y(z,\varepsilon) = \frac{1}{2} \int_{-z}^{+z} da'\, V H\left[\frac{1}{2}(z - a')\right] V H\left[\frac{1}{2}(z + a')\right] e^{-\frac{(u\varepsilon a')^2}{20}}$$

Dieses letzte Integral läßt sich mittels (101) umschreiben, indem man vermittelst (13) die Gammafunktion einführt:

$$Y(z,\varepsilon) = \frac{1}{2 c^2} \frac{z^{2n+1}}{(\sqrt{2}\, c)^{2n}} \frac{K^2(n)}{2^n} \int_{-1}^{+1} (1 - v^2)^n\, e^{-\frac{z^2}{2c^2}\left[1 + v^2\left(1 + k^2 \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\right]} dv .$$

Substituiert man hier aus (101) $z = \sqrt{2}\, c\alpha$ sowie (16), (13) und (18), so findet man einfach:

$$Y(z,\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2}\, c} g(p,\alpha) R(p) L[p, (\alpha r)] , \qquad (106)$$

wobei also L(p, (αr)) durch (34) definiert ist. Offensichtlich ist

$$Y(z,0) = V H_2(z) = V H(a) \widehat{V} H(y) \qquad (107)$$

nichts weiter als die volumetrische Abstandsstatistik benachbarter Partikel. Damit ist der erste Schritt gelungen: Die aus Anschaulichkeitsgründen eingeführte, physikalisch nicht sehr sinnvolle Sphärenstatistik ist durch die physikalisch reale Nachbarschaftsstatistik $VH_2(z)$ ersetzt. Die Flüssigkeitskomponente schreibt sich nun:

$$J_3' = -C_1 R(p) (\sqrt{2}\, c)^3 \cdot \int_0^\infty k^2 \alpha^5 g(p,\alpha) L[p, (\alpha r)]\, e^{-\alpha^2 k^2 \left[\left(\frac{1+w}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right]} d\alpha$$

Dies kann man unter Benutzung von (102) vereinfacht schreiben:

$$J_3' = -C_2 \int_0^\infty k^2 g(p+5,\alpha) L[p, (\alpha r)]\, e^{-\alpha^2 k^2 \left[\left(\frac{1+w}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right]} d\alpha \qquad (108)$$

Nun ist selbst für $n = -1$, also $p = -1$, die Statistik $g(p+5, \alpha)$ eine verhältnismäßig „punktartige" Funktion, wenn man sie mit den übrigen, von α abhängigen Faktoren des Integranden vergleicht, die ihr ausgeprägtes Maximum hat bei

$$\alpha_w = \sqrt{\frac{p+5}{2}} . \qquad (109)$$

Man kann also bis auf einen geringen Fehler, der für $n > 0$ völlig vernachlässigbar ist, schreiben*):

*) Vgl. hierzu die Fußnote Seite 22.

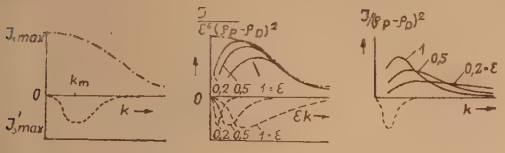



Abb. 12 Schematische Darstellung der Kleinwinkelstreuung (n ≷ 0) ——— Gesamtintensität; —.—. Komponente der Partikelstreuung: $J_1$; ..... Komponente der Flüssigkeitsstreuung $J'_3$ a) Lage und Höhe der Extremalwerte b) Abhängigkeit von der Packungsdichte, Abszisse bezogen auf die mittlere Partikelgröße c) Abhängigkeit von der Packungsdichte, Abszisse bezogen auf den mittleren Partikelabstand von Nachbarn.

$$J_3' = -C_2 L\left(p, \sqrt{\frac{p+5}{2}}\, r\right) - \frac{k^2}{\left\{1+k^2\left[\left(\frac{1+w}{2}\right)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}\right]\right\}^{\frac{p+6}{2}}} \tag{110}$$

In Abb. 12a sind die beiden Intensitätskomponenten $J_1$ und $J_3'$ in Abhängigkeit von k schematisch dargestellt. Während die erstere stets monoton mit wachsendem k gegen 0 geht, hat der Betrag der Flüssigkeitskomponenten stets bei k = 0 den Wert 0, steigt entsprechend den Partialwirkungsbereichfaktoren (deren komplizierter Mittelwert er a ist, siehe (94)) zunächst quadratisch mit , dann immer sanfter gegen ein ziemlich flaches Extremum, um dann wieder mit weiter wachsendem k gegen Null zu gehen. Vernachlässigt man zunächst (Begründung hierfür folgt nachträglich), daß die Funktion

$$L\left(p, \sqrt{\frac{p+5}{2}}\, r\right)$$

im Bereich dieses Extremums selbst mit wachsendem k, also wachsendem r (vgl. 101)) etwas absinkt, so erhält man für die Lage dieses Extremums:

$$k_m^2 = \frac{2}{p+4} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1+w}{2}\right)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}}. \tag{111}$$

Dieser Wert ist also selbst bei ganz verwaschenen Statistiken kleiner als 1 und geht mit zunehmender Schärfe der Statistik (also wachsendem p) gegen Null. Entsprechend (101) ist darum im Bereich des Extremums praktisch vom Wert 1, dies aber um so mehr, je weniger verschmiert die Statistik ist. Somit ist die oben gemachte Annahme eines konstanten L nachträglich gerechtfertigt. Für n < 0 wird (111) entsprechend ungenauer. Doch ist der Verlauf des Extremums dann sowieso so verflacht, daß es auf eine genaue Bestimmung seiner Lage nicht mehr ankommt*):

Bildet man den Wert $J'_{3\max}$ an der Stelle dieses Extremums und dividiert ihn durch den Maximalwert von $J_1$ bei b = 0, so erhält man

$$\left|\frac{J'_{3\max}}{J_{1\max}}\right| = \frac{1}{3}\, 2^{3/2}\, \frac{W(w)}{\left(\frac{w+1}{2}\right)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}}\, S(n)\, T(n)\, R(p)\, L(p). \tag{111a}$$

Hierbei ist W(w) durch (81), S und T durch (23) und (24), R und L durch (16) und (34) definiert und in der ersten Tabelle tabelliert. Man beweist leicht, daß

$$\lim_{n\to\infty} L\,R\,S\,T = \frac{2^{3/2}}{e} = 1{,}05$$

entsprechend dem in der letzten Zeile für n = ∞ angegebenen Wert. Es ist dann also, wenn man in (111a) ε = 0, w → 1 setzt:

$$\lim_{n\to\infty}\left|\frac{J'_{3\max}}{J_{1\max}}\right| = \frac{8}{3}\, W(w) \cdot \frac{1}{e}.$$

Dieser Wert stimmt völlig mit dem in (77) und (80) gegebenen überein, wenn man beachtet, daß

$$\lim_{w\to 1} w^{w^{\frac{2w^2}{4}-1}} = e.$$

Wenn die Partikelstatistik also zur Punktstatistik wird, dann ist die Streuintensität einfach gegeben durch

$$J = N f^2 (1-\beta). \tag{111b}$$

Denn alle Partialstatistiken, damit also auch alle Partialwirkungsbereichfaktoren, sind nun einander gleich. Für letztere genügt nun allerdings nicht mehr der primitive Ansatz (82), weil nun Bedingung 5 nicht mehr erfüllt, also mit „Nebenmaximis" zu rechnen ist. Mit abnehmendem n aber nimmt $J_3$, wie ein Blick auf die letzte Zeile der Tab. 1 lehrt, erst langsam, dann von etwa n = 2 ab immer schneller gegenüber $J_{1\max}$ ab und wird schließlich offensichtlich in gewissen Fällen völlig vernachlässigbar. Im folgenden Kapitel wird also untersucht, in welchen Fällen praktisch einer reine Partikelstreuung existiert, und auf welche Weise man aus der Kleinwinkelstreuung zu eindeutigen Aussagen über die Partikelstatistiken kommt.

*) Zur Bestimmung der Lage des „Flüssigkeitsringes" muß man den Einfluß von $J_1$ und $J''_3$ gleichfalls berücksichtigen. Ohne diesen ergibt sich angenähert aus (111)

$$2\,\frac{=}{z}\,\sin\vartheta \sim \text{const}\sqrt{\frac{n+0{,}5}{n+2{,}5}} \cdot \lambda \text{ mit const} \sim 0{,}8.$$

Unter Berücksichtigung dieses Einflusses vergrößert sich der Zahlenwert von const in komplizierterer Weise in Abhängigkeit von n, w und ε, während für monodisperse Systeme nach der Beziehung von Keesom de Smedt[24]) (n = ∞) etwa const ∼ 1,2 folgt.

## XII. Analyse der Kleinwinkelstreuung

Zur Analyse der experimentell gewonnenen Kleinwinkelstreuung trägt man entweder mit Guinier[3]) und Warren[22]) lg J gegen $u^2$ oder mit Shull und Roess[4]) lg J gegen lgu auf oder benutzt die für die weitere Diskussion besonders bequeme Darstellung von $u^2J$ gegen u[6]). Selbst wenn, wie in vielen Fällen experimentell beobachtet, die Kleinwinkelstreuung mit abnehmendem Streuwinkel immer stärker anwächst, entsteht in diesem $u^2$J-u-Diagramm (Abb. 13) doch stets

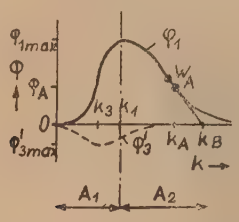



Abb. 13 Zur Gewinnung des Ästeverhältnisses $A_2 : A_1$ aus der mit dem Quadrat des Streuwinkels multiplizierten Streukurve

ein Maximum. Die Lage $k_0$ dieses Maximums ist der erste wichtige Parameter*). Einen zweiten Parameter gewinnt man, indem man etwa im Wendepunkt W eine Tangente an die rechte Flanke legt, die im Punkt $k_B$ die Abszisse schneidet. Nun ist offensichtlich das „Ästeverhältnis" $A_2 : A_1$ ein zweiter wichtiger Parameter der Streukurve. Dieses Ästeverhältnis ist definiert durch:

$$A_2 : A_1 = \frac{k_B - k_0}{k_0} \qquad (112)$$

Natürlich ist eine weitere detailliertere Auswertung durch Gewinnung weiterer Parameter möglich, wie dies auch schon unternommen wurde[4])[5]). Im Folgenden sollen aber lediglich die zwei oben besprochenen Hauptparameter besprochen werden. Dabei zeigt es sich, daß eine detailliertere Auswertung nur dann sinnvoll scheint, wenn man auch der Flüssigkeitskomponente $J_3$ in gewisser Weise Rechnung trägt. Man wird dann auch sehen, daß es in vielen Fällen, vor allem aber in verdickten Systemen, nicht sinnvoll scheint, die Auswertungsgenauigkeit weiter wie hier vorzutreiben*).

Man definiert also

$$\varphi_1 = k^2 J_1; \qquad \varphi_3 = k^2 J_3. \qquad (113)$$

Nimmt man auch hier zunächst stillschweigend an, daß im Bereich der φ-Maxima L praktisch konstant ist, was für nicht zu kleines n in jedem Fall erfüllt ist, so erhält man für die Lagen $k_1$ und $k_3$ dieser Extrema (Abb. 13):

$$\varepsilon k_1 \sqrt{\frac{n+2}{2}} = 1;$$

$$\sqrt{\left(\frac{1+w}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}}\, k_3 \sqrt{\frac{n+1{,}5}{2}} = 1. \qquad (114)$$

und damit also

$$\frac{k_1}{k_3} = \sqrt{\frac{n+1{,}5}{n+2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{\varepsilon^2}\left(\frac{1+w}{2}\right)^2}.$$

Es liegt also stets das Maximum $\varphi_{1\,max}$ von $\varphi_1$ bei größeren Winkeln als $\varphi_{3\,max}$, wobei, wie ein Vergleich mit (111) zeigt, stets gilt $k_m > k_3 > k_1$. Der Unterschied der Lagen wird um so bedeutender, je kleiner die Packungsdichte ist, wobei für $n > 0$ praktisch die Schärfe der Statistiken ohne Einfluß ist, mit abnehmendem $n < 0$ und verdickten Systemen sich beide k-Werte mehr und mehr einander nähern, wobei jedoch stets $k_1$ größer als $k_3$ bleibt. Berücksichtigt man schließlich in $\varphi_3$ den Einfluß von L, so wird dieser Unterschied noch größer, da $\varphi_3$ noch kleiner wird und sein Extremum sich zu noch kleineren k-Werten zurückzieht.

Weiterhin nimmt jenseits dieser Extrema $\varphi_1$ mit weiter wachsendem k schließlich mit $k^{-(n+2)}$ und $\varphi_3$ stärker als mit $k^{-(2n+3)}$ ab. Wenn also der Extremalwert von letzterem klein ist gegenüber dem von $\varphi_1$, so wird man zum mindest im Bereich dieses Maximums und rechts davon bei der weiteren Auswertung $\varphi_3$ vernachlässigen dürfen. Man findet für den Quotienten der Extrema**):

*) Diese Multiplikation mit $k^2$ hat keinerlei physikalische Bedeutung und dient allein dazu, die „kontinuierliche Komponente" der Kleinwinkelstreuung einer besseren Analysierung zugänglich zu machen[6]). In gleicher Weise benutzt sie seit kurzem auch Porod zur Entschlüsselung der K. W. Str. an hochdispersen kolloiden Systemen[17]). Kratky unterstellt im Gegensatz dazu dieser Multiplikation eine physikalische Bedeutung[9]), soweit es sich um die Untersuchung von Lamellenpaketen handelt. Denn er hält hier Bedingung 4 für keinesfalls gegeben. Hierauf wird in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen.

*) Hierauf macht auch Porod aufmerksam[11]).

**) Es ist hierbei wieder vereinfachend in L der Wert $r = 1$ eingesetzt. In Wirklichkeit ist darum der Quotient (115) kleiner als auf der rechten Seite der Gleichung angegeben. Da umgekehrt aber bei der Integration in Gleichung (45) durch die rechts stehende Vereinfachung etwas zu große Werte gefunden wurden (vgl. Fußnote Seite 22), so heben sich beide Fehler weitgehend auf. Für $n > 1$ sind beide Fehler sowieso vernachlässigbar und man kann zeigen, daß der Gesamtfehler auch bei $n = 0$ vernachlässigbar und bei $n = -0{,}5$ bei etwa 10% liegt (Packungsdichte = 1), mit abnehmender Packungsdichte aber auch hier schnell vernachlässigbar wird.

$$\left|\frac{\varphi_{3\max}}{\varphi_{3\max}}\right| = M(n) \cdot V(w,\varepsilon) \tag{115}$$

mit

$$V(w,\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2 W(w)}{\left(\frac{w+1}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2}} . \tag{116}$$

M(n) ist durch (25) und W(w) durch (81) definiert. Während man für ersteres in Abhängigkeit von n Werte in Tabelle 1 findet, ist letzteres für verschiedene Werte von $\varepsilon$ und $w$ in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3

V(w, ε) in Abhängigkeit von Packungsdichte $\varepsilon^3$ und effektivem Wirkungsbereichquotienten w (Gleichung 116 und 81).

| ε = | 0,1 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| w = 1,0 | 0,01 | 0,13 | 0,16 | 0,20 | 0,24 | 0,27 | 0,29 |
| 1,4 | 0,01 | 0,15 | 0,20 | 0,26 | 0,31 | 0,36 | 0,40 |
| 2,0 | 0,01 | 0,16 | 0,21 | 0,27 | 0,33 | 0,40 | 0,45 |

Man sieht, daß sich die letzten beiden Zeilen kaum von einander unterscheiden. Es ist also für die folgenden Betrachtungen ziemlich gleichgültig, welchen Wert von $w$ man genau wählt. Vorsichtshalber sei aber bei der folgenden Abschätzung $w = 2$ gesetzt. Dann wird man die Flüssigkeitskomponente auf keinen Fall unterschätzen. Um die Verhältnisse recht übersichtlich zu machen, interessiert man sich zweckmäßig für einen Wert

$$\left|\frac{\varphi_{3\max}}{\varphi_{1\max}}\right| < 0{,}25. \tag{117}$$

Es sind nun in der Tabelle 4 derartige Kombinationen n zusammengestellt, daß in (117) immer etwa gerade das Gleichheitszeichen gilt:

Tabelle 4

Zusammenhang zwischen Packungsdichte $\varepsilon^3$, relativer statistischer Schwankung der Partikelmassenhäufigkeit $g_y$ und Ästeverhältnis $A_2 : A_1$, bei denen in Ungleichung (117) etwa das Gleichheitszeichen steht.

| ε | n | M(n) | V(w, ε) | $\left\|\frac{\varphi_{3\max}}{\varphi_{1\max}}\right\|$ | $\varepsilon^3$ | $g_y$ | $\frac{A_2 - A_1}{2A_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | −0,5 | 0,52 | 0,45 | 0,24 | 1,00 | 1,0 | 1,2 |
| 0,9 | 0,0 | 0,70 | 0,40 | 0,28 | 0,71 | 0,71 | 0,7 |
| 0,8 | 1,0 | 0,77 | 0,33 | 0,25 | 0,51 | 0,50 | 0,5 |
| 0,7 | 3 | 0,90 | 0,27 | 0,24 | 0,35 | 0,35 | 0,35 |
| 0,6 | 12 | 0,96 | 0,21 | 0,20 | 0,22 | 0,20 | 0,15 |

Dabei ist also M(n) aus Tabelle 1 und V(w, ε) aus Tabelle 3 entnommen, wobei für $w = 2{,}0$ gesetzt wurde. $g_y$ ist aus Gl. (32) errechnet und das Ästeverhältnis nach einem im Folgenden beschriebenen Verfahren.

Man erkennt aus Tab. 4 den folgenden Zusammenhang: Immer dann, wenn der Quotient der beiden Extrema von $\varphi_3$ und $\varphi_1$ etwa den Wert 0,25 hat, besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Größen der drei letzten Spalten. Immer dann kann man also schreiben:

$$\varepsilon^3 \approx g_y \tag{118}$$

oder

$$\varepsilon^3 \approx \frac{(A_2 : A_1) - 1}{2} . \tag{119}$$

Man kann dies auch so ausdrücken: Immer dann, wenn die Packungsdichte eines kolloiden Systems so klein geworden ist, daß sie denselben Wert hat wie die relative statistische Schwankung der Massenhäufigkeit der Partikelradien, beträgt die mit dem Quadrat des Streuwinkels multiplizierte Flüssigkeitskomponente (wenigstens rechts von ihrem Maximum) noch höchstens etwa den vierten Teil wie die entsprechend multiplizierte Komponente der Partikelstreuung.

Man kann zeigen, daß in diesem Fall das aus der Gesamtstreukurve nach Abb. 13 konstruierte Ästeverhältnis praktisch gleich ist dem der Komponenten der Partikelstreuung. Die Flüssigkeitskomponente ist dann also bei dieser Art der Auswertung der Kleinwinkelstreuung praktisch vernachlässigbar. [Das bedeutet: Ungleichung (117) ist gerade erfüllt].

Dann kann man aus dem Ästeverhältnis direkt die Größe der relativen statistischen Schwankung $g_y$ der Partikelgrößen bestimmen. Es gilt hierzu die Relation:

$$g_y = \frac{(A_2 : A_1) - 1}{2} . \tag{120}$$

Diese Relation (120) gilt allgemein (auch wenn Ungleichung (117) nicht erfüllt ist), falls man die Komponente $J_1$ von $J_3$ isolieren könnte. Zum Beweis schreibt man $\varphi_1$ in der Form:

$$\varphi_1 = \frac{v^2}{(1+v^2)^q} \tag{121}$$

mit

$$q = \frac{n+4}{2}; \qquad v^2 = k^2 \frac{\varepsilon^2}{2} . \tag{122}$$

Dabei ist wegen $n > -1$ stets $q > 3/2$.

Durch zweimalige Differentiation von $\varphi_1$ nach v findet man leicht den Wendepunkt W auf der rechten Flanke von $\varphi_1$ (Fig. 13). Setzt man hierbei statt

$$\sqrt{\frac{17}{4} v^2 - 2v} \quad \text{nun} \quad 2v - \frac{1}{2} ,$$

was wegen Ungleichung (122) nahezu das Gleiche ist, so erhält man für die Koordinate eines nahe beim Wendepunkt gelegenen Punktes A:

$$v_A = \frac{3}{2}\frac{\sqrt{v-\frac{1}{3}}}{v-\frac{3}{4}} \qquad (123)$$

Legt man durch diesen Punkt eine Tangente an $\varphi_1$, so entsteht auf der Abszisse der Schnittpunkt $v_B$, der praktisch mit demjenigen zusammenfällt, der durch die Tangente im Wendepunkt W entstanden wäre. Bezeichnet man noch den Wert von $\varphi_1$ bei A mit $\varphi_A$, den der Ableitung mit $\varphi'_A$, so gilt streng:

$$v_B = v_A - \frac{\varphi_A}{\varphi'_A}. \qquad (124)$$

Das Ästeverhältnis aber ist definiert durch

$$A_2 : A_1 = \frac{v_B - v_0}{v_0}, \qquad (112)$$

wo $v_0$ die Lage des $\varphi_1$-Maximums kennzeichnet. In Abb. 14 ist das auf diese Weise

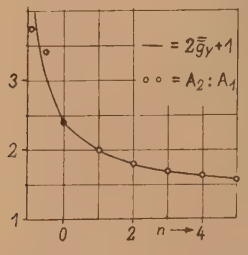



Abb. 14 Zusammenhang zwischen Ästeverhältnis und relativer Schwankung $g_y$ (Gleichung 120). Abszisse ist n

errechnete Ästeverhältnis in Abhängigkeit vom Statistikparameter n dargestellt. Ebenso ist dort der Wert

$$2\bar{g}_y + 1$$

in Abhängigkeit von n dargestellt. Man findet zwischen beiden für $n > 0$ völlige Übereinstimmung, womit (120) bewiesen ist. Für $-0{,}9 \leq n \leq 0$ entstehen Abweichungen bis zu 20%, die aber bei den weiteren Betrachtungen nicht ins Gewicht fallen.

Offensichtlich kann man also aus dem Ästeverhältnis mittels (120) in leichter Weise die mittlere relative statistische Schwankung der Massenhäufigkeit der Partikel bestimmen. Aus der Lage des $\varphi_1$-Maximums $b_1$ aber gewinnt man die wahrscheinlichste und mittlere Partikelgröße dann leicht durch:

$$\varepsilon\, y_w\, b_1 = \frac{\sqrt{10}}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n}{n+2}} \qquad (125)$$

$$\varepsilon\, \bar{\bar{y}}\, b_1 = \frac{\sqrt{10}}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2}{n+2}\,\frac{K(n)}{K(n+1)}} \qquad (126)$$

mit

$$b_1 = \frac{2\sin\vartheta_1}{\lambda}. \qquad (3)$$

Der doppelte Querstrich in (126) bedeutet hierbei den mittleren mit der Massenhäufigkeit bestimmten Sphärenradius.

Man kann somit also aus der Lage des $\varphi_1$-Maximums und dem Ästeverhältnis von $\varphi_1$ in eindeutiger Weise die beiden Hauptparameter der Maxwellschen Statistik gewinnen, womit die gesamte Statistik festgelegt ist.

## XIII. Folgerungen

Es sollen nun einige Folgerungen aus den dargelegten Überlegungen gezogen werden.

### *1. Die Existenz einer praktisch reinen Partikelstreuung*

Die Möglichkeit der Existenz einer praktisch reinen Partikelstreuung in nicht zu verdünnten kolloiden Systemen ist bisher von Kratky negiert worden[9]). Da diese Meinung mit großem Nachdruck vertreten wurde, ist es angebracht, die in dieser Richtung von ihm und seinen Mitarbeitern angestellten theoretischen Überlegungen zu überprüfen. Da zeigt es sich, daß er und Porod[11]) auch zu keinem anderen Ergebnis kommen konnten. In der dortigen Rechnung wird nämlich ein Wirkungsbereichquotient $w = \infty$ angenommen*). Es haben damit dort alle Partial-Wirkungsbereichfaktoren $\beta_{mn}$ den durch Gleichung (83) beschriebenen Grenzfall. Von der singulären Stelle $\beta_{mn}(o) = 0$ nehmen die Verfasser keine Notiz, womit die weitere Berechnung gegen die Fundamentalforderung (72) verstößt und entsprechend auch die Grundgleichung (48) jeder statistischen Betrachtung nicht erfüllt ist. Die Folgen sind entsprechend schwerwiegend: Mit zunehmender Verdickung des Systems wird die Kleinwinkelstreuung bei kleinsten Winkeln immer kleiner, ja, erreicht schließlich sogar negative Werte. Es kann darum auf diese Weise nur der triviale Fall einer reinen Partikelstreuung in extrem verdünnten Systemen gefunden werden.

In Wirklichkeit verschiebt sich durch die komplizierte Mittelwertbildung (94) mit zunehmender Polydispersität der Bereich der wirksam werdenden Flüssigkeitskomponente $J_3$ auch bei hoher Packungsdichte zu immer

*) Es ist also auch Bedingung 2 in keinem Fall erfüllt, damit auch die Zerlegung (52) nicht mehr erlaubt, von der die Autoren Gebrauch machen.

kleineren Winkeln derart, daß der größte Teil der glockenkurvenförmigen Partikelstreuung $J_1$ (Gleichung (103)) unbeeinflußt bleibt. Dies Verhalten ist schematisch in Abbild. 12b dargestellt. Die Untersuchungen von Kratky und Porod beschränken sich auf $g_y < 0{,}4$, so daß entsprechend (118) bei höheren Packungsdichten $\varepsilon^3 > 0{,}4$ dort äußere Interferenzen zwischen den Partikeln auftreten müssen.

### 2. Zur Analyse der Kleinwinkelstreuung

Offensichtlich ist diese besonders einfach, wenn man die Komponente $J_3$ der Flüssigkeitsinterferenzen gegenüber derjenigen der Partikelstreuung $J_1$ vernachlässigen darf. Um dies zu prüfen, multipliziert man die experimentell gewonnene Kleinwinkelstreuung mit dem Quadrat des jeweiligen Streuwinkels, bestimmt aus der Lage des Maximums dieser $\varphi$-Kurve und aus dem Schnittpunkt der Tangente an die rechte Flanke von $\varphi$ mit der Abszisse das „Ästeverhältnis" (Gleichung (112)) und vergleicht den hieraus gebildeten Wert

$$\frac{(A_2 : A_1) - 1}{2}$$

mit der Packungsdichte des kolloiden Systems (Gleichung 119). Ist diese nicht größer als der aus dem Ästeverhältnis gebildete Ausdruck, so darf man praktisch mit einer reinen Partikelstreuung rechnen. Insbesondere ist dann dieser Ausdruck gleich der relativen statistischen Schwankung der Partikelmassenhäufigkeit, während man aus der Lage des $\varphi$-Maximums mittels (125) und (126) den wahrscheinlichsten und mittleren Wert der Partikalmassenhäufigkeit gewinnt. Die Partikelstatistik ist damit in ihren beiden Hauptparametern festgelegt.

Ist die Packungsdichte gleich diesem aus dem Ästeverhältnis gebildeten Ausdruck, gilt also (119), so tritt die Flüssigkeitskomponente nur als Korrekturglied auf und beeinflußt die eben beschriebene Bestimmung der Hauptparameter der Partikelstatistiken nur geringfügig. Mit weiter wachsender Packungsdichte wird dann allerdings dieser Einfluß immer merklicher und ist entsprechend den Hauptgleichungen (103) und (110) zu berücksichtigen.

### 3. Der Verlauf der Kleinwinkelstreuung

Zu diskutieren sind die durch die Gleichungen (103) und (110) dargestellten Komponenten $J_1$ und $J_3$ der Partikel- und Flüssigkeitsstreuung. Dazu sind beide Komponenten samt der Gesamtintensität in Abb. 12 schematisch für den Fall n etwa $= 0$ dargestellt. Dies entspricht gemäß (32) also einer relativen statistischen Schwankung der Massenhäufigkeit von etwa 70% und einer Gaußschen Statistik. Die kleinsten Partikel sind volumen- oder massenmäßig noch nicht in der Überzahl. Dementsprechend hat das Verhältnis der Extremalwerte beider Komponenten entsprechend (111a) und Tabelle 1 letzte Zeile etwa den Wert 0,5 (Abb. 12a). Bei Winkeln kleiner als das Flüssigkeitsmaximum tritt die (nicht berechnete) Komponente $J_3$ in Erscheinung und bewirkt, daß in jedem Fall J mit k gegen Null geht. Dieser letzte Intensitätsverlauf bei kleinsten Streuwinkeln ist in Abb. 12b und c gleichfalls schematisch dargestellt, braucht aber im Einzelnen nicht diskutiert zu werden, da er im $k^2J$-k-Diagramm (Abb. 13 und Abschnitt XII) keinen weiteren Einfluß auf die Auswertung ausübt, falls das System genügend polydispers ist.

In Abb. 12b ist wieder rein schematisch für etwa denselben Fall $J/\varepsilon^6$ als Funktion von $\varepsilon k$ für verschiedene Werte von $\varepsilon$ dargestellt. Die Abszisse ist hier also etwa proportional zum Produkt aus Streuwinkel und mittlerer Partikelgröße. Praktisch zeigt nun der Anteil der Partikelstreuung entsprechend (103) keine Abhängigkeit von der Packungsdichte*). Der Anteil der Flüssigkeitsstreuung dahingegen behält wohl den Wert seines Extrems bei, doch verschiebt sich entsprechend (110) dessen Lage etwa proportional zu $\varepsilon$**). Es trennen sich somit mit abnehmender Packungsdichte mehr und mehr örtlich die Effekte beider Komponenten, und man kommt schließlich in das Gebiet der extrem verdünnten Lösungen und Dämpfe, wo man außerhalb einer „Kleinstwinkelstreuung" praktisch in jedem Fall von einer reinen Partikelstreuung sprechen darf. Bei zunehmender Packungsdichte umgekehrt

*) Dies entspricht der von Guinier vertretenen Anschauung, der hauptsächlich von der Partikelstreuung sprechend argumentiert, daß mit zunehmender Verdünnung der relative Verlauf der Streustrahlung erhalten bleibt, ihre Intensität aber immer schwächer wird.

**) Dies ist anschaulich selbstverständlich: die die „äußeren Interferenzen" hervorrufenden Partikelabstände sind, als Funktion der mittleren Partikelgröße dargestellt, umgekehrt proportional zu $\varepsilon$. Sie werden mit abnehmender Packungsdichte in der Darstellung der Abb. 12b also immer größer. Dementsprechend ziehen sich die von ihnen erzeugten „äußeren Interferenzen" auf immer kleinere Winkelbereiche um den Nullstrahl zusammen.

wirkt sich $J_3$ im steigenden Maß auch im Bereich von $J_1$ aus. Es werden nun die Verhältnisse in dieser Darstellung unübersichtlich und man tut gut daran, hier dann nur die mit dem Quadrat des Streuwinkels multiplizierten Intensitäten zu diskutieren, wie dies im Vorangegangenen in allgemeiner Form geschehen ist.

In Abb. 12c schließlich ist wieder für verschiedene Werte von $\varepsilon$ nun J selbst als Funktion von k selbst dargestellt. Die Abszisse ist nun also etwa proportional zum Produkt aus Streuwinkel und mittlerem Partikelabstand. Dementsprechend bleibt nun auch die Lage des Extremums der Flüssigkeitskomponente $J_3$ etwa unverändert, während $J_1$ sich mit abnehmendem $\varepsilon$ in seinem relativen Verlauf über immer größere Winkelbereiche erstreckt. Absolut nehmen dabei beide Komponenten etwa mit dem Quadrat der Packungsdichte ab. Während $J_3$ diese Abnahme im ganzen Winkelbereich erleidet, gibt es für die Gesamtstreustrahlung bei jedem Streuwinkel eine optimale Packungsdichte größter Streuintensität. Durch das Zusammenwirken beider Komponenten entsteht eine etwas verwickeltere Abhängigkeit der optimalen Packungsdichte vom Streuwinkel*).Aus der Lichtbeugungstheorie an Strichgittern ist es ja bekannt, daß optimale Streuintensität dann vorliegt, wenn die mittlere Strichdicke gleich ist dem mittleren Zwischenraum zwischen benachbarten Strichen[1]). Hier sind die Verhältnisse, wie man sieht, durchaus komplizierter.

An einigen Beispielen seien die ganzen Verhältnisse noch weiter illustriert:

### *4. Das verdünnte System*

Hier liegt also der triviale Fall vor, daß die Komponente $J_3$ örtlich von $J_1$ getrennt ist (Ziff. 3). Man kann deshalb, wie bekannt, sich auf die Diskussion der Partikelstreuungskomponente beschränken und bestimmt auf diese Weise etwa in Gasen und Dämpfen den Molekülfaktor bzw. bei Gemischen den mittleren Molekülfaktor. In gleicher Weise kann man in verdünnten Lösungen den Partikelfaktor bzw. mittleren Partikelfaktor von gelösten Makromolekülen usf. bestimmen, wie dieses in den letzten Jahren etwa durch Kratky und Mitarbeiter für verschiedene verdünnt gelöste Eiweißkörper durchgeführt wurde[19])[25])[26])[27]).

*) Kratky weist wiederholt darauf hin, daß optimale Streuintensität bei nicht zu hoher Packungsdichte erreicht wird.

### *5. Das Kristallpulver*

Es handelt sich hier offenbar im allgemeinen um ein „verdicktes" System. Bei der Beschreibung der Röntgenstreuung wurde bisher im allgemeinen angenommen, daß der (0 0 0)-Reflex (Zentralfleck) den gleichen relativen Intensitätsverlauf zeigt wie jeder andere (h k l)-Reflex (Kristallreflex). Dies ist nun nach dem hier Vorgetragenen streng genommen niemals möglich. Nur wenn das „Ästekriterium" (119) oder die Bedingung (118) erfüllt ist, darf man also praktisch die Komponente $J_3$ vernachlässigen. Durch Subtraktion des relativen Intensitätsverlaufs in einem Kristallreflex von dem im Zentralfleck müßte man $J_3$ selbst erhalten können. Es bestünden auf diesem Wege also Möglichkeiten, die vorliegende Theorie experimentell zu prüfen.

Shull, Roess und Elkin[4])[5]) haben den Zentralfleck und die Kristallreflexe von getrockneten Gelen von $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $MoO_3 \cdot Al_2O_3$ u. a. untersucht (Abb. 15 u. 16).

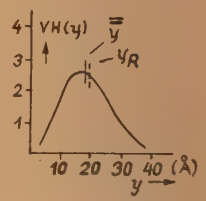



Abb. 15 Massenhäufigkeit VH(y) eines $Al_2O_3$-Gels nach Kleinwinkelstreuaufnahmen von Shull und Roess. Die mittlere, hieraus bestimmte Partikelradiusgröße $\bar{y} = 18$ Å liegt aus systematischen Gründen etwas unter der aus einer Reflexbreitenmessung bestimmten $y_R = 19$ Å. Die Statistik stimmt fast völlig mit der in Abb. 4 für $n = 2$ gegebenen überein und führt entsprechend (Gleichung 32) auf eine relative Schwankung der Massenhäufigkeit der Partikelradien von $g_y = 0{,}41$

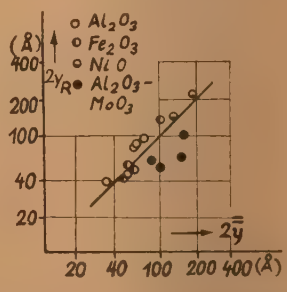



Abb. 16 Vergleich der aus den Massenhäufigkeitsstatistiken durch die Kleinwinkelstreuung gewonnenen mittleren Partikeldurchmesser $2\bar{y}$ mit den aus der Linienbreite nach der Laueschen Methode gewonnenen $2y_R$ (Shull und Roess). Die Werte der meisten Metalloxydgele liegen entsprechend Abb. 15 systematisch etwas über der 45°-Geraden. Lediglich $Al_2O_3 \cdot MoO_3$ liegt um durchschnittlich 30% niedriger und zeigt damit, daß hier jeder Partikel aus mehreren zusammengebackenen Einzelkristalliten besteht

Dabei finden sie bis auf das zuletzt genannte Präparat keinen Unterschied der integralen Linienbreite der Kristallreflexe und des Zentralflecks. Offensichtlich wirkt sich also $J_3$ bei diesen Systemen zum mindest in Bezug auf die integrale Linienbreite in keiner Weise aus. Die Analysierung der Kleinwinkelstreuung des Zentralflecks führt auf Maxwell-ähnliche Statistiken, deren Parameter n etwa den Wert n = 1 hat. Es beträgt demnach die relative statistische Schwankung der Massenhäufigkeit etwa 50% (Gl. (32)) und es ist demnach tatsächlich gemäß (118) praktisch mit einer reinen Partikelstreuung für Packungsdichten unter dem Wert von $\varepsilon^3 = 0{,}5$ zu rechnen. Nur bei $MoO_3 \cdot Al_2O_3$ werden Unterschiede gefunden, die aber dadurch erklärt werden, daß sich in diesem Präparat jeweils mehrere Kristallite zu einer Partikel zusammenballen. Auch von Jellinek, Salomon und Fankuchen wurden Kleinwinkeluntersuchungen an derartigen Stoffen vorgenommen[33]).

Warren[22]) untersuchte die Kleinwinkelstreuung verschiedener amorpher Kohlenstoffe (carbon black), wie sie in der Kautschuk- und Farbenindustrie Verwendung finden. Wenngleich aus anderen Untersuchungen von Warren[28]) eindeutig hervorgeht, daß amorpher Kohlenstoff aus vielen Lamellen gebündelt ist, die oft nur aus einzelnen „kristallinen" o, o, c-Graphit-Netzebenen bestehen, so hat es doch die elektronenmikroskopische Untersuchung erwiesen, daß diese Lamellenbündel kugelförmige Partikel sind. Abgesehen von der intrapartikulären, durch die Lamellenbildung bedingten Interferenzbildung darf der Partikelfaktor daher durch die Guiniersche Näherung (68) beschrieben werden, wonach also

$$-\frac{d\ln J}{du^2} = 0{,}2 \cdot y^2 \qquad (127)$$

und y der Partikelradius ist. In Abb. 17a ist der Logarithmus der photometrierten Streuintensität gegen $u^2$ aufgetragen.

Statt gerader Linien mit dem Tangens (127) entstehen aber Kurven, die gegen die Abszisse konvex gekrümmt sind. Dies weist auf das Vorhandensein verschieden großer Partikel hin. Es ist zu erwarten, daß sich diese Kurven mit $u \to 0$ asymptotisch gegen eine Grenzgerade nähern, deren Steigung dem größten, im kolloiden System vorhandenen Partikelradius $y_{max}$ entspricht. Man kann auf diese Weise die auch elektronenmikroskopisch beobachteten „cluster" messen. In Abb. 17b ist weiterhin $u^2J$ gegen u

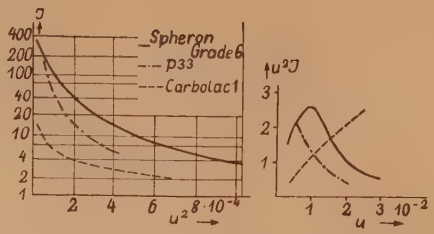



Abb. 17 Kleinwinkelstreuung verschiedener amorpher Kohlenstoffpräparate (Warren). Die Messungen reichen leider nur bis $2 \sin\vartheta/\lambda = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ Å$^{-1}$ und gestatten somit nur bedingte Aussagen über die Häufigkeit von Partikeln mit Durchmesser unter 200 Å

a) Darstellung nach Warren. Sie läßt die größten Partikel errechnen, dieses aber infolge ungenügender Auflösung auch nur für Spheron Gradle 6 („clusters"[4]) b) Darstellung nach Hosemann. Infolge zu kleinen Meßbereiches (siehe oben) lassen sich aus der Lage des Maximums die mittleren Partikeldurchmesser nur angenähert, die ganze Statistik (insbesondere die relative Größenschwankung) bis auf Spheron Grade 6 überhaupt nicht bestimmen

aufgetragen, um auf diese Weise entsprechend (126) den mittleren Partikelradius $\bar{y}$ zu gewinnen. Leider erstrecken sich die Messungen von Warren nur herauf bis zu $u = 3 \cdot 10^{-2}$ Å$^{-1}$, so daß für Carbolac 1 nicht einmal das Maximum der $\varphi$-Kurve, geschweige denn ihr rechter Ast erfaßt ist, während für das viel grobdispersere P 33 das Auflösungsvermögen der Kleinwinkelstreukammer bei weitem nicht ausreicht. Die in Tab. 5 angegebenen Werte für $2\bar{y}$ (mittlerer Partikeldurchmesser der Massenstatistik VH) sind darum mit einer gewissen Unsicherheit behaftet:

Tabelle 5

Kolloide Größen (in Å) von amorphem Kohlenstoff (Warren)

| Probe | $2y_{max}$ | $2y_{min}$ | $2y_{el}$ | $2\bar{y}$ | $g_y$ | $L_c$ | $L_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P 33 | >720 | 200 | 740 | >800 | ? | 16,8 | 28 |
| Spheron Grade 6 | 550 | 200 | 300 | ≈400 | ≈0,6 | 12 | 20 |
| Carbolac 1 | >660 | 180 | 50 | < 70 | ? | 13,1 | 18,6 |

$2y_{min}$ ist aus der Tangente an das rechte Ende der Kurven in Abb. 17a berechnet. Da diese Kurven mit wachsendem u noch flacher werden, so ist der kleinste in den Proben vorkommende Partikeldurchmesser sicher noch weit kleiner als $2y_{min}$. $2y_{el}$ sind die im Elektronenmikroskop festgestellten kleinsten Partikel. $L_c$ und $L_a$ sind die aus der Linienbreite der Reflexe berechneten[28]) Ausdehnungen der Lamellen senkrecht bzw. parallel zur Graphitnetzebene o, o, c. Da die klassische Kristalltheorie aber auf diese stark gestörten Gitter nicht so ohne weiteres angewendet werden darf[1])[2]), so sind

diese L-Größen Minimalwerte[29]). Da der mittlere Abstand der o, o, c-Netzebenen bis herauf zu 7,1 Å schwankt (Graphit = 6,9 Å), so hat man sicher mit recht beträchtlichen flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen zu rechnen, so daß auch bedeutend dickere Lamellen >20 Å möglich sind. Wieweit dann noch Bedingung 4 gesichert ist, muß Gegenstand gesonderter Untersuchungen sein. Nehmen wir als Arbeitshypothese ihre Gültigkeit in dem von Warren untersuchten Winkelbereich an, der Gitterdimensionen bis herunter zu 200 Å umfaßt, so lassen sich die Befunde der Abb. 17 widerspruchsfrei so deuten, daß man es bei den amorphen Kohlenstoffen mit kolloiden Systemen hoher Polydispersität zu tun hat.

Carbolac 1 z. B., ein besonders hochdisperser, in der Lackindustrie verwendeter amorpher Kohlenstoff, zeigt noch „cluster" bis weit über 660 Å Durchmesser, während Abb. 17b auf einen mittleren statistischen Durchmesser unter 70 Å weist, und auch im Elektronenmikroskop noch Teilchen bis herunter zu 50 Å beobachtet sind. Die Auswertung des $u^2J$-u-Diagramms der Abb. 17b ergibt für Spheron Grade 6 einen massenstatistisch mittleren Partikeldurchmesser von etwa 400 Å bei einer statistischen Größenschwankung von etwa 60%. Hiermit stimmt der Befund des Elektronenmikroskops gut überein, das noch Durchmesser von 300 Å erkennen ließ. P 33 ist gleichfalls nicht allzu polydispers, aber grobdisperser. Genau wie bei den oben beschriebenen Gelen dominiert auch hier also die Komponente $J_1$ der Partikelstreuung. Denn es dürfte auch hier entsprechend (118) Ungleichung (117) beinahe erfüllt sein. Das Auftreten einer „kontinuierlichen" Kleinwinkelstreuung ohne Flüssigkeitsinterferenzen bei derartigen Stoffen ließ Riley[30]) von „Festkörpern vom Gastyp" sprechen. Diese Bezeichnung scheint aber wenig glücklich zu sein, da das Wesentliche derartiger Körper nicht in ihrer geringen Packungsdichte, sondern in der relativ zur Packungsdichte hohen Polydispersität zu suchen ist.

Ganz anders sieht es bei Goldsolen aus, die durch Reduktion mit Natriumzitrat in fast monodisperser Form von Yudowitch[32]) untersucht worden sind. Abb. 18 zeigt das Ergebnis der Kleinwinkelstreuung, wobei Probe 3 durch Abszissentransformation auf den gleichen mittleren Teilchendurchmesser von 464 Å umgezeichnet wurde, um mit den Streukurven der beiden anderen Präparate

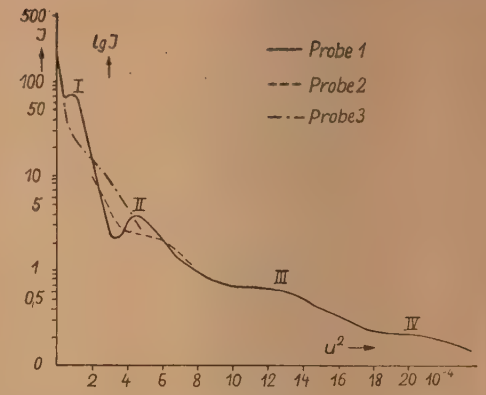



Abb. 18 Kleinwinkelstreuung verschiedener Goldsole geringer Polydispersität (Yudowitch). Probe 1 mit einem elektronenoptisch bestimmten $g_y \sim 0{,}13$ zeigt neben der Flüssigkeitsinterferenz I auch drei Nebenmaxima II, III, IV der Streufunktion der Goldsolkugeln, während diese bei Probe 2 infolge zu großer Lochblendenöffnungen, bei Probe 3 infolge zu großer relativer Durchmesserschwankungen ($g_y \sim 0{,}2$ elektronenoptisch) alle verschwimmen. Die gute Übereinstimmung der aus den 4 Nebenmaximis gewonnenen Partikelgrößen mit der nach Warren (Abb. 17a) bestimmten Durchmesser der größten in Probe 1 vorhandenen Partikel ebenso wie das nur schwache Auftreten der Flüssigkeitsinterferenz I bei dieser Probe 1 stellt unter Beweis, daß erst recht bei Gültigkeit der Bedingung (118) auch in kolloidalen Systemen „genügender Polydispersität" der Packungsdichte 1 Flüssigkeitsinterferenzen höchstens als Korrekturglied zu berücksichtigen sind

vergleichbar zu sein. Die statistische Größenschwankung der Probe 1 ist z. B. so gering, daß die ersten 3 Nebenmaxima II, III und IV des Kugelfaktors (63) beobachtet werden können. Trotzdem ist die Flüssigkeitsinterferenz I auch bei diesem fast monodispersen Präparat erstaunlich wenig ausgeprägt.

Tabelle 6

Kolloide Größen (in Å) von fast monodispersen Goldsolen (Yudowitch)

| Probe | $2y_{max}$ | $2y_{el}$ | $2y_I$ | $2y_{II}$ | $2y_{III}$ | $2y_{IV}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 496 | 464 ± 50 | >350 | 566 | 520 | 544 |
| 2 | >496 | 464 ± 60 | diff. | ~520 | diff. | diff. |
| 3 | 774 | 760 ± 120 | diff. | diff. | diff. | diff. |

Probe 2, erst recht aber Probe 3 ist, wie Auszählungen im Elektronenmikroskop erwiesen (Spalte $2y_{el}$) weniger monodispers als Probe 1. Dementsprechend tritt bei 3 überhaupt kein Nebenmaximum mehr auf, während dieses bei 2 infolge größerer Blenden (Kollimationsfehler, von Yudowitch systematisch untersucht) auch kaum mehr der Fall ist. Es ist also beachtenswert, daß in diesen doch recht dichtgepackten Systemen schon bei einer statistischen Schwankung der Partikeldurchmesser-Massenhäufigkeit von $g_y \sim 0{,}2$ praktisch keine äußeren Inter-

ferenzen mehr auftreten (Probe 3). Es ist damit experimentell erwiesen, daß die theoretisch abgeleitete Bedingung (118) nicht einmal erfüllt zu sein braucht, um dennoch eine praktisch reine Partikelstreuung zu gewährleisten. Interessant ist ferner, daß die bei Probe 1 aus der Tangente bei $u \to 0$ ebenso wie die aus den Nebenmaxima II bis IV der Kugelstreufunktion (63) abgeleiteten Partikelgrößen praktisch zum gleichen Resultat führen. Daß II bis IV um etwa 10% zu hoch liegen, ist durch die Blendengeometrie bedingt, da diese noch nicht punktförmig genug waren (Kollimationsfehler).

Aus dem in Probe 1 auftretenden Maximum I des Flüssigkeitsringes kann man entsprechend der Fußnote Seite 31 den mittleren Sphärenradius bestimmen. Da für const. der Wert 0,8 genommen wurde, liegt nach der Bemerkung jener Fußnote der so bestimmte Wert $2\,y_I$ etwas zu niedrig. Zu einer genaueren Auswertung müßte die Komponente $J_3'$ gleichfalls berechnet werden, was den Rahmen der vorliegenden Untersuchung übersteigt. Daß die dargelegte Betrachtung über kolloide Systeme „genügender Polydispersität" (Bedingung 5) auch im Fall der fast monodispersen Probe 1 so brauchbar bleibt, ist ein weiterer Hinweis auf ihre Eignung für „nicht zu monodisperse" Systeme.

### *6. Niedermolekulare Stoffe*

Im allgemeinen kristallisieren diese regulär. Wie sie auch im übrigen beschaffen sein mögen, in jedem Fall entspricht hier eine Partikel jeweils einem Kristalliten im Stoffgefüge. Dies kann jeweils entweder ein Einkristall oder ein Mosaikkristall sein. Es gelten im übrigen die in Beispiel 5 erläuterten Zusammenhänge. Im allgemeinen wird hier die Packungsdichte noch viel größer sein, so daß eine reine Partikelstreuung nur noch existieren kann, wenn die kleinsten Kristallite gewichtsmäßig überwiegen. (Gl. (118)).

### *7. Monomolekulare Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische*

Sind nur Flüssigkeitsmoleküle einer Sorte vorhanden und zeigen diese keinerlei Neigung zur Schwarmbildung und Assoziation, so entartet der allgemeine Ansatz dieser Theorie wieder in den von Debye behandelten Fall und man erhält die Streuintensität in Form der Gl. (111b), wobei der mittlere Wirkungsbereichfaktor $\beta$ identisch ist mit jedem partiellen Faktor $\beta_{mn}$, da die Sphärenstatistik nun ja zur Punktstatistik entartete. Schreibt man $\beta_{mn}$ mittels Kugelkoordinaten in Form der Gl. (10), so ist man wieder auf die von Debye formulierte Fassung zurückgekommen.

Bei Flüssigkeitsgemischen aus zwei Sorten gibt es vier Partialwirkungsbereichfaktoren (bei s Sorten entsprechend $2 \cdot s!$), die alle entsprechend der allgemeingültigen Formel (94) samt ihrer s Molekülfaktoren zu mitteln sind. Hierbei verschwinden die evtl. in den Partialstatistiken noch vorhandenen Nebenmaxima so schnell, daß man bald in den Bereich der hier entwickelten Theorie gelangt. Es liegen verschiedene experimentelle Untersuchungen der Röntgenstreuung an derartigen Gemischen vor[14]). Und man wird vielleicht dieses Übergangsgebiet zwischen polydispersen und monodispersen Systemen gleichfalls eines Tages theoretisch beherrschen können.

### *8. Flüssigkeiten mit Cybotaxis*

Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn die Flüssigkeitsmoleküle in größerer oder kleinerer Zahl in größeren oder kleineren Bereichen in irgendeiner beliebigen und nicht mehr isotropen Art assoziieren. Jeder derartige Bereich ist dann eine Partikel, und man hat es auch hier wie in Ziff. 5 mit hohen Packungsdichten zu tun. Um diese Frage erfolgreich weiter behandeln zu können, wird zunächst einmal die Röntgenstreuung an einem einzelnen „flüssigen Kristall" studiert werden müssen. Da sich diese nur im statistisch-dynamischen Gleichgewicht bilden, ist mit einer sehr hohen relativen Schwankung der Massenhäufigkeit zu rechnen, so daß voraussichtlich auch hier in vielen Fällen trotz der hohen Packungsdichte praktisch mit einer reinen Partikelstreuung zu rechnen ist.

Erschwerend gegenüber den Beispielen der Ziff. 5 und 6, hat man es hier aber mit Kristallen mit „flüssigkeitsstatistischen" Gitterstörungen[1]) zu tun. Ein Vergleich des relativen Verlaufs der Intensität im Zentralfleck mit dem in den übrigen Interferenzen ist darum nur noch dann erlaubt, wenn es sich dort um praktisch „ungestörte" Reflexe handelt[2])[29]).

### *9. Hochmolekulare Stoffe*

Wenngleich hier die flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen der Kristallite in vielen Fällen (zum mindesten in gewissen Richtungen innerhalb des Kristalls) weitaus ge-

ringer als im Beispiel der Ziff. 8 sein werden, ist auch hier in den meisten Fällen ein Vergleich zwischen Zentralfleck und „Kristallreflex" nicht so ohne weiteres erlaubt. Glücklicherweise haben die Untersuchungen an verschiedenen Zellulosepräparaten gezeigt[6]), daß man es mit außerordentlich polydispersen kolloiden Systemen zu tun hat. Sie zeigen fast unterschiedslos eine Massenstatistik der Partikeldicken*) mit einem Parameterwert $n = -0{,}5$ und weniger. Dementsprechend erreicht und übertrifft die relative Schwankung der Massenhäufigkeit der Partikeldicken (quer zur Faserachse) den Wert 1, so daß selbst bei einer Packungsdichte nahe bei 1 entsprechend (117) in erster Näherung mit einer reinen Partikelstreuung gerechnet werden darf, eine Auswertung und Analyse der Kleinwinkelstreuung nach Abschnitt XII. also auch hier statthaft ist**). Ohne die hier ausführlich dargelegte Begründung des Ästekriteriums wurden in früheren Untersuchungen [6]) mit Hilfe der Gleichung (103) der Partikelstreuung die Partikelstatistiken einer Reihe von Zellulosepräparaten gewonnen. Wenn von Kratky die Ansicht vertreten wird, daß jene Berechnungen sogar größenordnungsmäßig zu falschen Resultaten geführt haben[31]), so können wir uns seiner Ansicht um so weniger anschließen, als die von ihm und Porod inzwischen angestellten theoretischen Überlegungen[11])[17])[29])[26])[27]) das Wesentliche dieser Stoffe, ihre Polydispersität und flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen, allzuwenig zur Geltung kommen ließen (vgl. Abschnitt XIII, 1).

Zusammenfassung

1. Sehr viele Stoffe zeigen bei Streuwinkeln, die klein sind, gegenüber den Winkeln der Kristallreflexe, eine „Kleinwinkelstreuung", die in erster Linie von der kolloiden Struktur dieser Stoffe abhängt. Um diese Kleinwinkelstreuung in einer möglichst allgemeinen Form behandeln zu können, erweist sich die Einführung des Begriffes der „Partikel" als zweckmäßig. Sie entspricht jeweils einem kleinsten kolloiden Bereich, außerhalb dessen dreidimensionale Isotropie herrscht, falls das kolloide System makroskopisch kolloid ist, oder außerhalb dessen zweidimensionale Isotropie herrscht, falls der Stoff makroskopisch Fasertextur zeigt.

2. Die Größenstatistik dieser Partikel beeinflußt in starker Weise die Kleinwinkelstreuung. Aus ihr läßt sich leicht die eine Komponente der Kleinwinkelstreuung, die „Partikelstreuung" berechnen. Diese ist nichts weiter als die interferenzfreie Superposition der Beugungsbilder der einzelnen Partikel.

3. Diese Größenstatistik geht in anderer, weit komplizierterer Weise auch in die andere Komponente, die der „Flüssigkeitsstreuung" ein. Diese berücksichtigt die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Partikeln. Es sind hierbei eine Reihe von Hilfsbegriffen einzuführen, die die eingehende Analysierung der komplizierten Abstandsverhältnisse erleichtern und zudem in den Endformeln nicht mehr auftreten. Hierzu gehört vor allem der „Wirkungsbereichquotient", der das Endresultat praktisch nicht beeinflußt, wenn man ihm eine physikalisch sinnvolle Größe gibt.

4. Die vorliegende Theorie gilt allgemein, wenn fünf im Einzelnen erläuterte Bedingungen erfüllt sind: Vernachlässigbarkeit von Absorptionseffekten und von Mehrfachstreuung (Bedg. 1), Partikel genügend verschiedener Größe derart, daß die mittlere Abstandsstatistik effektiv keine Nebenmaxima mehr hat (Bedg. 5), mittlerer Wirkungsbereich der Partikel klein gegenüber dem Systemvolumen (Bedg. 2), konstante Packungsdichte für alle Partikelgrößen (Bedg. 3) und das Fehlen merklicher durch die Feinstruktur der Partikel bedingten Interferenzen innerhalb des betrachteten Kleinwinkelgebietes (Bedg. 4). Es kann gezeigt werden, daß die ersten vier Bedingungen in den meisten kolloiden Systemen erfüllt sein dürften*).

5. Insbesondere illustriert das Studium der Streuamplitude mit Hilfe der Fouriertransformation und ihres Faltungstheorems, daß bei Nichterfülltsein von Bedingung 2 eine weit kompliziertere Berechnung zu erfolgen hat. Bei genügend kleinen Streuwinkeln tritt im Bereich der „wenig gestörten Reflexe" dann eine zum Quadrat der Partikelzahl proportionale Streukomponente auf, die insbesondere dann zu erwarten ist, wenn die Partikel sich zu Schwärmen, Überpartikeln u. dgl. zusammenballen. Die vorliegende Untersuchung aber beschränkt sich auf den Streuwinkelbereich, wo dies Streuintensität proportional zur Partikelzahl ist.

6. Die Streuformeln werden spezialisiert auf Statistiken vom Maxwellschen Typ. Unter Hinzuziehung einiger Eigenschaften der Gammafunktion kommt man so zu geschlossenen, streng gültigen Ausdrücken für die Intensitätskomponenten. Diese Spezialisierung auf Maxwellsche Statistiken bedeutet infolge deren mannigfaltiger Kurvenformen keine Beschränkung der Allgemeingültigkeit der erhaltenen Resultate, zumal man im Bedarfsfall mehrere Teilstatistiken superponieren kann.

*) In diesem Fall handelt es sich um ein zweidimensionales Problem, da makroskopische Isotropie nur in der Ebene senkrecht zur Faserachse herrscht. Doch bleibt die Rechnung grundsätzlich die gleiche.

**) Ein Mißverständnis ist hierbei mit Kratky entstanden, der unter Partikel jeweils eine einzelne Lamelle verstand, während im Sinn der vorliegenden Untersuchung eine Partikel identisch mit je einem Lamellenpaket ist. Die auf Grund dieses Mißverständnisses entstandene spätere Diskussion konnte darum wenig zur Klärung der Verhältnisse beitragen. In einer neuen theoretischen Abhandlung[11]) wird die von den Mizellen erzeugte Streustrahlung als „Kleinwinkelstreuung", die von den Mizellpaketen erzeugte Streustrahlung als „Kleinstwinkelstreuung" bezeichnet. Unsere hier entwickelten Gedanken befassen sich demnach allein mit letzterer, währen die „Kleinwinkelstreuung" vernachlässigt wird (Bedingung 4).

*) Daß Bedingung 4 schließlich in vielen Fällen erfüllt ist, wird an anderer Stelle gezeigt werden.

7. Praktisch existiert eine reine Partikelstreuung immer dann, wenn die relative Schwankung $g_y$ der Massenstatistik der Partikelradien die Größe $\varepsilon^3$ der Packungsdichte erreicht oder übertrifft:

$$g_y \geq \varepsilon^3 .$$

Je verdünnter das System also ist, umso weniger polydispers braucht es zu sein, um dieser Bedingung zu genügen. Bezeichnet $g_y/\varepsilon^3$ die „relative Polydispersität", so ist für alle Stoffe mit einer relativen Polydispersität über 1 bei Auswertung im $\vartheta^2$ J - $\vartheta$ - Diagramm praktisch mit einer reinen Partikelstreuung zu rechnen, wobei die äußeren Interferenzen zwischen den einzelnen Partikeln höchstens als Korrekturglied in Erscheinung treten.

8. Die Komponente der Flüssigkeitsstreuung erscheint in diesem Fall also nur als Korrekturglied der Partikelstreuung, und es kann aus dem Studium der Kleinwinkelstreuung mit Hilfe eines sogenannten „Ästekriteriums" hypothesenfrei im Rahmen der vorliegenden Theorie geprüft werden, in welchem Maß dieses Korrekturglied berücksichtigt werden muß.

9. Die experimentellen Untersuchungen der Kleinwinkelstreuung an stark polydisperser amorpher Kohle (Warren, Guinier, Riley), an polydispersen Metalloxydgelen (Shull, Roess, Elkin, Jellinek, Salomon, Fankuchen) und an wenig polydispersen Goldsolen (Yudowitsch) stellen unter Beweis, daß das theoretisch postulierte Verschwinden der Flüssigkeitsinterferenzen auch bei kolloiden Systemen hoher Packungsdichte und relativ geringer Polydispersität in Wirklichkeit eintritt, die Flüssigkeitskomponente der Streustrahlung also nur als Korrekturglied zu berücksichtigen ist.

10. Die in der Literatur gebräuchlich gewordene Bezeichnung „Festkörper vom Gastyp" für alle kolloiden Systeme ohne Kleinwinkelstreuung mit Nebenmaximis muß deshalb als irreführend bezeichnet werden. Denn das Wesentliche eines Gases, seine geringe Packungsdichte, trifft für diese Körper sicher nicht zu. Ganz im Gegensatz zum Gas liegt ihr in Bezug auf die Kleinwinkelstreuung zunächst so auffallendes Verhalten vielmehr allein in ihrer Polydispersität, das auf physikalische Gesetzmäßigkeiten führt, wie sie in dieser Art an anderen Aggregationszuständen unbekannt sind. Um die diese Festkörper kennzeichnenden statistischen Verhältnisse ihres kolloiden Aufbaues zu kennzeichnen, spricht man darum zweckmäßiger von Festkörpern nicht zu geringer relativer Polydispersität.

Herrn J. J. Hermans - Groningen habe ich für anregende Diskussionsbemerkungen zu danken.

## Literaturverzeichnis


[1]) R. Hosemann, Z. Phys. **127,** 16 (1950).

[2]) R. Hosemann, Z. El. Chem. **54,** 23 (1950).

[3]) A. Guinier, Ann. Phys. **12,** 161 (1939); J. Chim. physique **40,** 133 (1943).

[4]) L. C. Roeß, J. Chem. Phys. **14,** 695 (1946); L. C. Roeß u. C. G. Shull, J. Appl. Phys. **18,** 295 (1947).

[5]) P. B. Elkin, C. G. Shull u. L. C. Roeß, Ind. Eng. Chem. **37,** 327 (1945).

[6]) R. Hosemann, Z. Phys. **113,** 751 (1939); **114,** 133 (1939); Z. El. Chem. **46,** 535 (1940).

[7]) H. Brusset, J. Devaux u. A. Guinier, C. R. hebd. Séances **216,** 152 (1943); H. Brusset, Théses (Paris 1948).

[8]) M. H. Jellinek, E. Salomon u. I. Fankuchen, Ind. Eng. Chem. **18,** 172 (1946).

[9]) O. Kratky, Naturwiss. **26,** 94 (1938); **30,** 542 (1942); Z. El. Chem. **46,** 550 (1940).

[10]) K. H. Meyer, Z. El. Chem. **47** (1941).

[11]) G. Porod, Ph. D. Thesis (Graz 1947); Z. Nat. Forschg. **4a,** 401 (1949).

[12]) P. P. Ewald, Proc. Phys. Soc. **52,** 167 (1940); Nachr. Ges. Wiss. Gött. **3,** 55 (1938); Ann. Inst. H. Poincaré **8,** 79 (1938).

[13]) P. Debye u. H. Menke, Erg. techn. Röntgkde. **2,** 1 (1931).

[14]) A. W. Meyer, Phys. Rev. **38,** 1083 (1931).

[15]) A. N. J. Heyn, Text. Res. J. **19,** 163 (1949).

[16]) O. Kratky, Kolloid-Z. **68** (1934).

[17]) G. Porod, Act. Phys. Austr. **2,** 255 (1948).

[18]) P. Zernicke u. J. A. Prins, Z. Phys. **41,** 184 (1927); P. Debye, Z. Phys. **28,** 135 (1927).

[19]) O. Kratky u. G. Porod, J. Am. Coll. Sci. **4,** 35 (1949).

[20]) N. S. Gingrich u. B. E. Warren, Phys. Rev. **46,** 248 (1934).

[21]) N. S. Gingrich, Rev. Mod. Phys. **15,** 90 (1943).

[22]) B. E. Warren, J. Appl. Phys. **13,** 364 (1942).

[23]) O. Kratky u. A. Wurster, Z. El. Chem. **50,** 249 (1944).

[24]) W. H. Keesom u. J. de Smedt, Amst. Akad. **25,** 118 (1922); **26,** 112 (1923).

[25]) O. Kratky, A. Sekora u. R. Treer, Z. El. Chem. **48,** 587 (1942).

[26]) O. Kratky, Mon. H. Chem. **76,** 325 (1946).

[27]) O. Kratky u. G. Porod, Act. Phys. Austr. **2,** 133 (1948).

[28]) B. E. Warren, J. Chem. Phys. **2,** 551 (1934).

[29]) R. Hosemann, Z. Phys. (1950), in Erscheinung.

[30]) D. F. Riley, Proc. Conf. Ultrafine Struct. of Coals **232** (1944).

[31]) O. Kratky, J. Polym. Science **3,** 195 (1948).

[32]) K. L. Yudowitsch, J. Appl. Phys. **20,** 174 (1949).

[33]) M. H. Jellinek, E. Salomon u. J. Fankuchen, Ind. Eng. Chem. **18,** 172 (1946).

*Department of Applied Science in Tanning Research;*
*Institute of Scientific Research, University of Cincinnati; Ohio, U.S.A.*

# Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis

*Von Ernst K. Götte, Cincinnati, Ohio*)*

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 28. Januar 1950)

Überblick:

Von Buechler und Lollar[1]) wurde kürzlich ein Verfahren ausgearbeitet, um die vollständige und chemisch unveränderte Epidermis frei von Haaren und anderen Fremdstoffen für analytische Studien zu isolieren. Die eigenen Versuche mit solchem Material ergaben, daß in Seifenlösungen unterhalb der kritischen Konzentration ($c_k$) alle vier Einzelschichten der Epidermis gleichmäßig quellen, oberhalb der kritischen Konzentration für Seifenmizellbildung quellen die Basalschichten stärker. Der Einfluß von Salzen auf diese differenzierte Quellung in Dodecylnatriumsulfatlösungen wird eingehend studiert und mit der bekannten Änderung der kritischen Konzentration durch Salze verglichen. Bekannte Mittel, die der Hautreizung durch Seifen entgegenwirken, verschieben die Konzentration für differenzierte Quellung nach höheren Gehalten an Dodecylnatriumsulfat. Es wird versucht, diese neuen Tatsachen mit bekannten Vorstellungen über die Hautreizung durch Seifen in Einklang zu bringen.

Versuchstechnik:

Das Versuchsmaterial, nämlich Stierhautepidermis, wurde nach einem Verfahren von Buechler und Lollar[1]) aus frischer Haut isoliert. Die Stierhaut wurde geschoren und trocken rasiert. Nach dem Waschen wurde sie in Stücke, etwa $15 \cdot 10\,cm^2$, aufgeteilt. Die Stücke wurden 10 Min. lang in $60^0$ heißes Wasser eingetaucht, was einer Verbrennung unter Blasenbildung entspricht; alle vier Schichten der Epidermis können dann leicht mit einem stumpfen Metallspatel zusammenhängend abgelöst werden. Das so erhaltene Material wurde mit destilliertem Wasser abgespült und auf eine Glasplatte möglichst faltenlos aufschwimmen gelassen. Nach dem Trocknen über Nacht löst sich die Epidermis von der Unterlage ab. Das Versuchsmaterial ist im Exsikkator über Kalziumchlorid aufbewahrt unbegrenzt haltbar. Die Quellungserscheinungen wurden unter dem Mikroskop bei einer Vergrößerung von etwa 100:1 beobachtet. Zu diesem Zwecke wurden Kammern aus Plexiglas zusammengekittet, die je etwa $0{,}7\,cm^3$ Flüssigkeit in einem zylindrischen Hohlraum von 3 mm Höhe fassen. Aus der Epidermis wurden ungefähr quadratische Stücke herausgeschnitten von etwa 1 mm Kantenlänge. Die Stücke wurden mit einem etwa 1 mm dicken Glasplättchen bedeckt, die Versuchslösung mit einer Pipette vorsichtig eingefüllt und die Kammer mit einem Deckglas verschlossen und schließlich mit verflüssigtem Paraffin gegen Verdunsten gesichert.

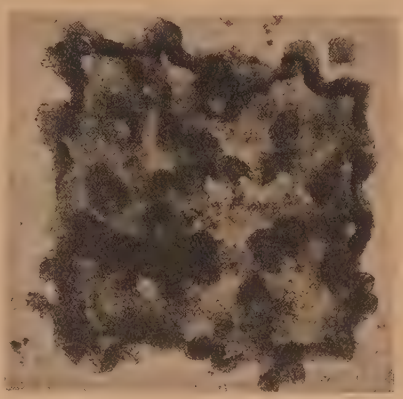
In seifenfreien, neutralen oder alkalischen Salzlösungen und in Anionseifenlösungen bis zu einer bestimmten Konzentration quellen alle vier Schichten der Epidermis gleichmäßig, die Schnittränder bleiben scharf. Die Epidermis wird mehr oder weniger transparent. Werden die Seifenkonzentrationen so hoch gewählt, daß die kritische Konzentration ($c_k$) erreicht oder überschritten ist, so tritt eine unterschiedliche Quellung der vier Epidermisschichten ein. Stratum corneum und stratum lucidum quellen weniger stark als die Basalschichten stratum granulosum und stratum germativum. Bei dieser unterschiedlichen Quellung der Schichten hat die Epidermis die Tendenz, sich zylinderförmig zusammenrollen, wobei die Haarpapillen etwa senkrecht auf die Unterseite der Epidermis zu stehen kommen. Dieses Zusammenrollen wird durch die schon erwähnte Glasdeckplatte verhindert. Man kann dann die unterschiedliche Quellung der Epidermisschichten durch doppelte Konturen an den Rändern erkennen, außerdem verlieren die Ränder an Schärfe, Ausbuchtungen treten auf. Abb. 1 zeigt gequollene Epidermis in Dodecylnatriumsulfatlösung oberhalb und unterhalb $c_k$.

Da die feuchte Epidermis sehr lichtdurchlässig ist, macht es für die Beobachtungen nichts aus, welche Epidermisschicht dem Okular zugekehrt ist, die doppelten Konturen sind stets sichtbar. Bei Seifenkonzentrationen weit oberhalb von $c_k$ tritt die dif-

*) Gegenwärtige Anschrift: Düsseldorf, Henkelwerke.

[1]) P. R. Buechler und R. M. Lollar, J. A. L. C. A. 44, 359 (1949).

Gequollene Epidermis unterhalb $c_k$



Gequollene Epidermis oberhalb $c_k$

Abb. 1

renzierte Quellung nach wenigen Minuten in, in der Nähe von $c_k$ ist sie mit Sicherheit nach 8 Std. erreicht. Alle Proben wurden nach Stehen über Nacht beurteilt.

Ergebnisse der Messungen: Nach diesem Verfahren wurden die Mindest-Konzentrationen für unterschiedliche Quellung der Epidermis ($c_q$) für die homologen Reihen der Natronseifen und der Natriumalkylsulfate ermittelt. Die einzelnen Werte wurden dabei jeweils durch Reihenversuche eingegrenzt. Die so gefundenen Konzentrationen stehen in guter Übereinstimmung mit den nach üblichen Methoden festgestellten Werten für $c_k$. Tab. 1 enthält die für $c_q$ ermittelten Daten und bringt außerdem eine Gegenüberstellung mit den $c_k$-Werten, die einer früheren Veröffentlichung des Verfassers [2]) entnommen sind.

Von besonderem Interesse ist es, den Einfluß von Elektrolyten auf den Verlauf von $c_k$ kennenzulernen. Einerseits ist bekannt, daß Salze die Quellung von Proteinen zurückdrängen und andererseits wird $c_k$ entsprechend der Äquivalentkonzentration der Salze verkleinert, wie von Corrin und Harkins [3]) und von Klevens [4]) festgestellt worden ist.

Tab. 2 bringt nun die in der beschriebenen Weise ermittelten $c_q$-Werte für Dodecylnatriumsulfat bei steigendem Zusatz von neunzehn verschiedenen Alkalisalzen, mit ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Anionen.

Tabelle 1

Mindestkonzentration an Seife, die eine unterschiedliche Quellung der Epidermisschichten hervorrufen ($c_q$) im Vergleich zu den $c_k$-Werten

| C-Anzahl | $c_q$ Mol×10⁻³ | °C | $c_k$ Mol×10⁻³ | °C |
|---|---|---|---|---|
| **Natriumseifen** | | | | |
| 8 | *) | — | 360 | 20 |
| 10 | 70 —93 | 20—25 | 95 —124 | 20 |
| 12 | 13,5—18 | 20—25 | 10 — 36 | 17 —75 |
| 14 | 6 — 8 | 37 | 3 — 7 | 17 —80 |
| 16 | 2,2— 2,5 | 45 | 0,7— 3,2 | 52 —70 |
| **Natriumalkylsulfate** | | | | |
| 8 | 390 —430 | 20—25 | 130 | 25 |
| 10 | 31 — 34 | 20—25 | 26 — 40 | 0 —25 |
| 12 | 5,2— 6,9 | 20—25 | 4 — 9,3 | 20 —60 |
| 14 | 1,3— 1,6 | 37 | 1,6— 6,5 | 40 —70 |
| 16 | 0,4— 0,6 | 45 | 0,3— 1,0 | 35,8—65 |

Die Ergebnisse lassen sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes am übersichtlichsten darstellen, wenn man die Logarithmen von $c_q$ gegen die Logarithmen der Summe aus $c_q$ und der Äquivalentkonzentration (n) der Salze aufträgt, wie das in Abb. 2 geschehen ist. Gleichzeitig sind in Abb. 2 die Messungen von Corrin und Harkins für $c_k$ eingetragen, sie sind durch Kreuze gekennzeichnet. Man sieht, daß auch in Gegenwart von Salzen die unterschiedliche Quellung bei der kritischen Konzentration der Mizellbildung eintritt; $c_q$ folgt dem Verlauf von $c_k$ jedoch nur bis zu einem für jedes Salz typischen Schwellenwert. Werden diese Schwellenwerte überschritten, so

*) Messung nicht möglich, da der Brechungsindex der Epidermis mit dem der Lösung identisch ist.

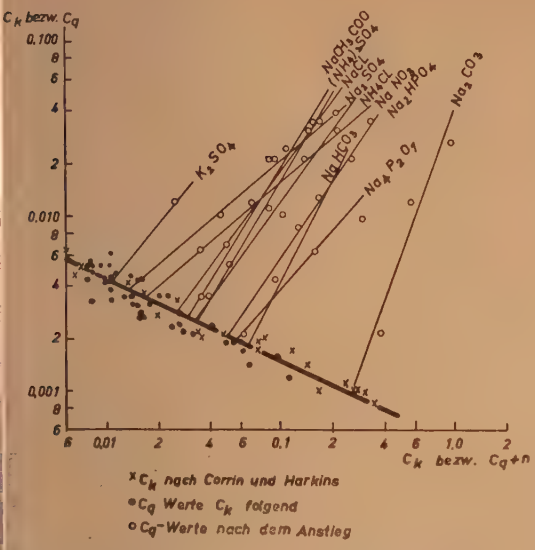
[2]) E. K. Götte, J. Colloid Sci. 4, 459 (1949).
[3]) M. L. Corrin und W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. 69, 683 (1947).
[4]) H. B. Klevens, J. Phys. Coll. Chem. 52, 130 (1948)

Tabelle 2

Der Einfluß von Salzen auf $c_q$ von Dodecylnatriumsulfat. (Alle Konzentrationen in Mol pro Liter.)

| Salz | Zusatz | $c_q$ | Salzkonzentration für beginnende Schrumpfung*) |
|---|---|---|---|
| **1. Alkalisalze einbasischer Säuren** | | | |
| NaCl | 0,0043 | 0,0052 | |
| | 0,0086 | 0,0043 | |
| | 0,017 | 0,0035 | |
| | 0,043 | 0,0069 | 0,024 |
| | 0,086 | 0,024 | |
| | 0,17 | 0,038 | |
| $NaNO_3$ | 0,0059 | 0,0043 | |
| | 0,012 | 0,0043 | |
| | 0,029 | 0,0062 | 0,016 |
| | 0,059 | 0,012 | |
| | 0,12 | 0,021 | |
| $NaCH_3COO$ | 0,0033 | 0,0052 | |
| | 0,0066 | 0,0048 | |
| | 0,0120 | 0,0035 | |
| | 0,0330 | 0,0035 | 0,030 |
| | 0,0660 | 0,0210 | |
| | 0,1200 | 0,0310 | |
| $NH_4Cl$ | 0,0047 | 0,0062 | |
| | 0,0094 | 0,0046 | |
| | 0,0190 | 0,0035 | |
| | 0,0470 | 0,0052 | 0,032 |
| | 0,0940 | 0,0100 | |
| | 0,1900 | 0,0340 | |
| **2. Alkalisalze zweibasischer Säuren** | | | |
| $Na_2CO_3$ | 0,0048 | 0,0035 | |
| | 0,0096 | 0,0031 | |
| | 0,019 | 0,0024 | |
| | 0,029 | 0,0019 | |
| | 0,048 | 0,0016 | 0,13 |
| | 0,096 | 0,0012 | |
| | 0,19 | 0,0021 | |
| | 0,29 | 0,0120 | |
| | 0,48 | 0,0260 | |
| $NaHCO_3$ | 0,0030 | 0,0043 | |
| | 0,0060 | 0,0031 | |
| | 0,012 | 0,0028 | |
| | 0,030 | 0,0017 | 0,033 |
| | 0,060 | 0,0086 | |
| | 0,12 | 0,0210 | |
| $Na_2SO_4$ | 0,0018 | 0,0048 | |
| | 0,0035 | 0,0038 | |
| | 0,0070 | 0,0026 | |
| | 0,018 | 0,0100 | 0,0043 |
| | 0,035 | 0,0210 | |
| | 0,070 | 0,0340 | |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 0,0018 | 0,0043 | |
| | 0,0066 | 0,0028 | |
| | 0,018 | 0,0035 | 0,0145 |
| | 0,037 | 0,0140 | |
| | 0,066 | 0,0340 | |
| $K_2SO_4$ | 0,0014 | 0,0055 | |
| | 0,0029 | 0,0043 | |
| | 0,0058 | 0,0140 | 0,0029 |
| $Na_2B_4O_7$ | 0,0024 | 0,0033 | |
| | 0,0062 | 0,0035 | |
| | 0,012 | 0,0024 | 0,032 |
| | 0,024 | 0,0019 | |
| **3. Alkalisalze dreibasischer Säuren** | | | |
| $Na_3PO_4$ | 0,0044 | 0,0026 | nicht meßbar, pH zu hoch |
| | 0,0088 | 0,0022 | |
| | 0,022 | 0,0014 | |
| $Na_2HPO_4$ | 0,0018 | 0,0052 | |
| | 0,0035 | 0,0035 | |
| | 0,0070 | 0,0024 | |
| | 0,018 | 0,0019 | 0,018 |
| | 0,035 | 0,017 | |
| | 0,070 | 0,034 | |
| $NaH_2PO_4$ | 0,00208 | 0,0060 | die erste Änderung ist der Schrumpfungseffekt bei 0,023 m. Infolge der sauren Reaktion tritt keine Erniedrigung von $c_q$ ein |
| | 0,0042 | 0,0079 | |
| | 0,0083 | 0,0060 | |
| | 0,021 | 0,0052 | |
| | 0,042 | 0,022 | |
| | 0,083 | 0,034 | |
| **4. Alkalisalze vierbasischer Säuren** | | | |
| $Na_4P_2O_7$ | 0,0019 | 0,0033 | |
| | 0,0038 | 0,0031 | |
| | 0,0075 | 0,0021 | |
| | 0,015 | 0,0021 | 0,013 |
| | 0,023 | 0,0043 | |
| | 0,038 | 0,0061 | |
| | 0,075 | 0,0095 | |
| $K_4Fe(CN)_6$ | 0,00068 | 0,0052 | |
| | 0,00140 | 0,0043 | 0,0023 |
| | 0,00270 | 0,00430 | |

*) Diese Werte wurden graphisch ermittelt.




bb. 2 Überblick über die unterschiedliche Quellung von Epidermis $(c_q)$, verursacht durch Mizellen von Dodecylnatriumsulfat bei Zutz anorganischer Salze im Vergleich zu den bekannten kritischen Konzentrationen $(c_k)$

teigt $c_q$ steil an und erreicht Werte, die über dem $c_k$ der salzfreien Lösung liegen. Offenbar tritt dann Entquellung auf. Ein klarer Zusammenhang zwischen Konstitution der Salze und diesem Schwellenwert konnte vorerst noch nicht gefunden werden. Ebenso besteht kein Zusammenhang mit den Hofmeisterschen Reihen. Immerhin ergibt sich aus den Versuchen, daß mit steigendem $p_H$-Wert — von einigen Ausnahmen abgesehen — der Schwellenwert nach höheren Konzentrationen verschoben wird. Für das sehr alkalische Trinatriumphosphat konnte der Schwellenwert nicht bestimmt werden, da bei Konzentrationen oberhalb 2,5 g/l die Quellung der gesamten Epidermis in Gegenwart von Dodecylnatriumsulfat sehr erheblich wird, der $p_H$-Wert liegt dann bei etwa 12. Teilweise wird auch das Dodecylnatriumsulfat durch die Salze ausgesalzen, was vielleicht ebenfalls zu einer Entquellung der Epidermis führt. Da unterschiedliche Quellung bei Zusatz von Kationseifen oder Nichtionogenseifen ausbleibt, läßt sich nur die kritische Konzentration von Anionseifen auf diese Weise ermitteln. Hautschützende Mittel wie z. B. Tannin, Gelatine oder auch saure Salze verschieben [ nach höheren Konzentrationen an Dodecylnatriumsulfat, sobald ein bestimmter Schwellenwert für den Zusatz erreicht ist. Das gleiche tritt ein, wenn ein Dodecylalkoholäthylenoxydkondensat zugegeben wird. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 wiedergegeben.

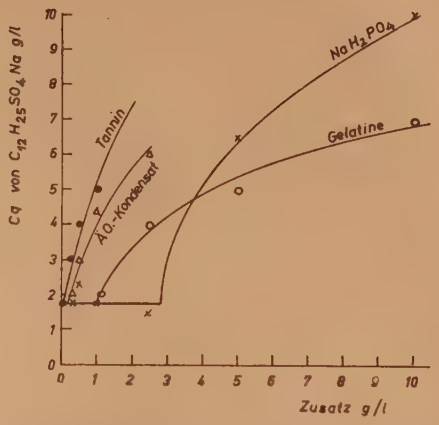



Abb. 3 Einfluß hautschützender Zusätze auf den Verlauf der unterschiedlichen Quellung der Epidermis durch Dodecylnatriumsulfat

## Quellung und Hautreizung

Es soll vorerst diskutiert werden, inwieweit die neuen Quellungsbefunde mithelfen können, die Hautreizungen durch Seifen zu verstehen. Ohne Zweifel ist die Hautreizung ein recht komplexer Vorgang, und es erscheint von vornherein ungewiß, inwieweit Studien am toten Objekt zur Klärung beitragen können. Eine kritische Literaturübersicht wurde 1942 von Lane und Blank[5]) veröffentlicht. Sie zeigt, daß die Ursachen der Hautreizung durch Seifen und Waschalkalien noch wenig geklärt sind. Die alkalische Reaktion kann für die Reizung nicht allein verantwortlich gemacht werden. So fanden Emery und Edwards[6]) nach vierstündigem Kontakt 0,0225 normaler Alkalien mit der Haut keine Reizung mit Natriumkarbonat ($p_H$ 10,9), Dinatriumphosphat ($p_H$ 8,8) und Kaliumkarbonat ($p_H$ 10,4). Pillsbury und Shaffer[7]) erhielten keine bemerkenswerte Schädigung mit Pufferlösungen bis zu $p_H$ 12,79.

Bei den Quellungsversuchen ergab sich mit seifenfreien Puffergemischen und reinen Salzen in keinem Falle differenzierte Quellung. Es wurde gefunden, daß die Quellung aller vier Schichten mit steigendem $p_H$ ansteigt, bis schließlich kaum noch ein definierter Endzustand für die Flächenzunahme erkannt werden kann, weil eine allmähliche Auflösung der Epidermis beginnt. Diesem Verhalten entspricht es, daß die

[5]) C. G. Lane und I. H. Blank, J. Am. Medical Assoc. **118**, 804 (1942).

[6]) B. E. Emery und L. D. Edwards, J. Am. Pharm. Assoc. **29**, 251, 254 (1940).

[7]) O. M. Pillsbury und B. Shaffer, Arch. Dermat. und Syph. **39**, 253 (1939).

seifenfreien Salzlösungen im Kontakt mit der Haut keine Reizung ergeben, wenn man voraussetzt, daß nur die unterschiedliche Quellung und nicht die Gesamtquellung der Epidermisschichten Reizung verursacht.

Das Verhalten reiner Seifenlösungen gegenüber der Haut wurde ebenfalls von Emery und Edwards[6]) systematisch studiert. Homologe Reihen von Natriumseifen, Kaliumseifen und Natriumalkylsulfaten zeigen ein Maximum der Reizung bei 12 C-Atomen im Paraffinrest, wenn eine konstante Konzentration von 0,0225 normal 4 Stunden lang mit der lebenden Haut in Kontakt gehalten wird. Die Reizung nimmt ab mit steigender und auch fallender Länge des Alkylrestes, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3

Test-Resultate von Emery und Edwards[6])

(6) Positive Reaktion d. h. Hautreizung in Prozent aller Fälle. Seifen, 0,0225 normal.

| Anzahl der C-Atome | Na-Seifen | K-Seifen | Na-Alkylsulfate |
|---|---|---|---|
| 8 | 2,5 | 12,5 | 4,5 |
| 10 | 19 | 15 | 4 |
| 12 | 69 | 88 | 42 |
| 14 | 39 | 54 | 25 |
| 16 | 3 | 12 | 5 |
| 18 | 0 | 9 | 0 |

Das Auftreten eines Maximums der Reizung bei 12 C-Atomen steht nicht im Widerspruch zu der Beobachtung, daß die Konzentration für differenzierte Quellung mit der Anzahl der Kohlenstoffatome, dem $c_k$-Wert folgend, stetig abnimmt, wenn man mit Kröper[8]) annimmt, daß die Hautreizung wächst mit der Fähigkeit der Seifenionen, halbdurchlässige Membranen zu passieren. Ein Maximum der Reizung innerhalb der homologen Reihen ist dann zu erwarten. Kröper stellte fest, daß Kaliumlaurat Zellulosemembranen als nichtionisiertes Molekül passiert. Kaliumpalmitat und Kaliumstearat werden dagegen nahezu vollständig hydrolytisch gespalten, und nur die freien Alkaliionen gehen durch die Membran. Auf Grund dieser Versuche kann man den Schluß ziehen, daß nur dann differenzierte Quellung auftritt, wenn die Seifenionen klein genug sind, um in die Epidermis eindringen zu können. Ist diese erste Voraussetzung erfüllt, so tritt differenzierte Quellung auf, sobald Seifenmizellen vorhanden sind, was eigentlich nicht ohne weiteres zu erwarten ist. Putnam[9]) zeigte, daß stöchiometrische Bindung anionischer Reinigungsmittel in Übereinstimmung mit der Säurebindungskapazität der Proteine über ein weites $p_H$-Gebiet stattfindet, das unabhängig ist vom isoelektrischen Punkt. [10-15]). Entsprechende Daten für die Kationseifen fehlen. Die ionischen Gruppen in den Reinigungsmitteln sind der Sitz der Reaktion, deshalb reagieren nicht-ionische Reinigungsmittel mit Proteinen nicht. Jedoch nicht nur salzähnliche Bindung zwischen den gegensätzlich geladenen Gruppen der Proteine und der Reinigungsmittel findet statt, sondern darüber hinaus werden noch weitere Mengen an Reinigungsmittel mit dem Protein kombiniert. Der Bindungsmechanismus für das zusätzlich gebundene Reinigungsmittel ist nicht klar, auch nicht für den Fall der wasserlöslichen Proteine. Steinhardt[16],[17]) wie auch Pankhurst und Smith[18],[19]) vermuten, daß das überschüssig gebundene Reinigungsmittel elektrostatisch mit dem schwachpositiven Stickstoffatom der Amide und Peptidgruppen reagiert. Lundgren[12]) erklärt das Phänomen mit nichtpolarer Anziehung des Waschmittelüberschusses durch das bereits elektrostatisch gebundene Waschmittel.

Die Bedeutung der Seifenmizellen für die Quellung kann mit Hilfe der Vorstellung, die Lundgren[12]) für die Struktur der Waschmittel-Eiweißkomplexe gab, veranschaulicht werden. Unterhalb von $c_k$ werden die Seifenanionen durch die basischen Gruppen der Epidermis gebunden. Die Netzstruktur der am Aufbau der Epidermis beteiligten Eiweißkörper quillt dann nicht nennenswert mehr als im Wasser allein. So-

[6]) H. Kröper, Fette und Seifen **44**, 298 (1937).

[9]) F. W. Putman, Interactions of proteins and synthetic detergents. In Advances in protein chemistry IV (New York 1948).

[10]) H. B. Bull, J. Am. Chem. Soc. **67**, 10 (1945).

[11]) H. B. Bull, J. Am. Chem. Soc. **68**, 747 (1946).

[12]) H. P. Lundgren, Textil Research. **15**, 335 (1945).

[13]) Lundgren, Elam und O'Connel, J. Biol. Chem. **149**, 183 (1943).

[14]) F. W. Putnam und H. Neurath, J. Am. Chem. Soc. **66**, 692 (1944).

[15]) F. W. Putnam und H. Neurath, J. Am. Chem. Soc. **67**, 195 (1945).

[16]) J. Steinhardt und C. H. Fugitt, J. Research Natl. Bur. Standards **29**, 315 (1942).

[17]) J. Steinhardt, Ann. Rev. Biochem. **14**, 145 (1945).

[18]) Pankhurst und Smith, Trans. Faraday Soc. **40**, 565 (1944).

[19]) Pankhurst und Smith, Trans. Faraday Soc. **41**, 630 (1945).

bald Mizellen gebildet sind, werden auch diese in die Netzwerkstruktur der Basalschichten der Epidermis aufgenommen und eine Erweiterung findet statt, die in einem Anstieg des Quellungsgrades zum Ausdruck kommt. Es bleibt dabei belanglos, ob die Mizellen selbst die Eiweißmembranen passieren oder die nicht aggregierten Seifenanionen, die sich dann nach Anwachsen ihrer Konzentration auf $c_k$ an der Stelle ihrer chemischen Bindung mit den basischen Eiweißgruppen wieder zu Mizellen formieren. Es wird vermutet, daß die Hautreizung auch mit solchen Erscheinungen in Zusammenhang steht. Eine volle Übereinstimmung zwischen den Testen mit lebender Haut und dem Quellungsverhalten toter Epidermis kann nicht erwartet werden, schon weil die Entfettung, die zweifelsohne für die Reizung durch Seifen und seifenähnliche Stoffe von großer Bedeutung ist, bei Quellungsversuchen nicht mit erfaßt wird. Rückschlüsse werden auch dadurch erschwert, daß bei Verwendung isolierter Epidermis die Seifenlösung allseitig einwirken kann, während am lebenden Objekt zuerst die weniger quellfähigen toten Außenschichten der Epidermis durchdrungen werden müssen.

Daß die oberen Schichten der Epidermis sich bei Anwesenheit von Anionseifenmizellen keine sprunghafte Zunahme der Quellung zeigen, liegt wohl darin, daß diese soweit „verhornt" sind, daß das Eindringen von Seifenanionen verhindert wird. Die stärkste Stütze für die Annahme, daß die differenzierte Quellung eine der Ursachen für Hautreizung ist, bilden Versuche mit hautschützenden Zusätzen, die in der Patentliteratur beschrieben wurden und die sich zum Teil auch praktisch bewährt haben. So wurde der Zusatz löslicher Proteine oder Proteinabbauprodukte mehrfach vorgeschlagen. Küller[20]) beschreibt den Zusatz alkalischer Hydrolysate von Rohseide. Eine Kombination, die von Morgan und Lowe[21]) beschrieben wird, enthält Eieralbumin. Jäger und Jäger[22]) ließen sich den Zusatz nichtfärbender Komponenten mit hohem Molekulargewicht schützen. Sie nehmen an, daß diese Komponenten mit der Haut durch Restvalenzen reagieren und die übrigen Gruppen blockieren, die sonst mit den Reinigungsmitteln reagieren würden, jedoch ist es noch eine unbeantwortete Frage, ob diese Erklärung für alle Beispiele richtig ist, die in der Patentbeschreibung angeführt sind; es werden Kondensationsprodukte mit Gerbstoffcharakter, geschwefelte Phenole, Natriumsalze der Zelluloseglykolsäure und Zellulosemethyläther erwähnt. Mit Zusätzen dieser Art verschiebt sich der $c_q$-Wert nach höheren Konzentrationen, wie die Beispiele in Abb. 3 zeigen. Diese Tatsache ist eine starke Stütze für die Vermutung, daß die differenzierte Quellung für Hautreizungen mit verantwortlich ist.

[20]) P. Küller, U. S. Pat. 2048797.
[21]) Morgan und Lowe, U. S. Pat. 2379851.
[22]) R. Jäger und F. Jäger, D.R.P. 745637.

## Zusammenfassung

1. Seifenmizellen verursachen eine unterschiedliche Quellung der Epidermisschichten von isolierter Stierhaut. In Gegenwart von Mizellen quellen die Basalschichten der Epidermis stärker als ihre Außenschichten. Die Seifenkonzentrationen für differenzierte Quellung ($c_q$) fallen innerhalb tragbarer Fehlergrenzen mit den aus der Literatur bekannten $c_k$-Werten zusammen.

2. Auch in Gegenwart neutraler oder alkalischer Elektrolyte sind $c_q$ und $c_k$ identisch bis zu einer gewissen Konzentration, die für jedes Salz typisch ist. Infolge der bei größeren Salzzusätzen stattfindenden Schrumpfungs- oder Entquellungsvorgängen steigt $c_q$ mit wachsender Konzentration an Salz wieder an.

3. Die neuen Beobachtungen werden besonders im Hinblick auf das Problem der Hautreizung durch Seifen diskutiert. Es wird angenommen, daß die Erweiterung der Netzwerkstruktur der Eiweißsubstanzen der Basalschichten der Epidermis durch Seifenmizellen eine Ursache der Reizung ist. Ein eventueller Entzug von Fett durch Netz- und Waschmittel bleibt dabei außer Betracht.

4. Zusätze, die als hautschützende bekannt sind, bewirken durchwegs eine Erhöhung von $c_q$ der Seife. Dies spricht ganz besonders dafür, daß die beobachtete differenzierte Quellung und die Hautreizung durch Waschmittel in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.

Der Verfasser dankt Herrn Dr. Fred O'Flaherty für sein förderndes Interesse, wodurch diese Arbeit möglich wurde, und dankt ferner der Firma Procter&Gamble Co., Ivorydale, Ohio, die eine fellowship für diese Arbeit einrichtete.

*Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf*

# Über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen

*Von Hermann Lange (Düsseldorf)*

*Mit 2 Abbildungen*

(Eingegangen am 11. Februar 1950)

Es ist bereits mehrfach die Frage behandelt worden, ob man eine Kolloidelektrolytlösung, deren Konzentration größer als die kritische Konzentration für die Mizellenbildung $c_k$ ist, als homogen oder heterogen anzusehen hat, ob also die Mizellen eine besondere Phase sind oder nicht.

R. C. Murray und G. S. Hartley[6]) behandelten rein rechnerisch nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG) die Aggregation von je einer Anzahl m einfacher Molekeln zu einer kolloiden Mizelle bei einem bestimmten willkürlich angenommenen Wert für die Gleichgewichtskonstante. Sie trugen den auf Grund der Rechnung erhaltenen Bruchteil x von der Gesamtkonzentration C, der im Gleichgewichtszustand in Form von Mizellen vorliegt, als Funktion von log C auf. Es ergab sich, daß bei hinreichend großem m (z. B. m = 10 oder mehr) die Kurve über einen gewissen Bereich sehr nahe an der Abszissenachse verläuft und dann innerhalb eines engen Konzentrationsintervalles plötzlich anzusteigen beginnt. Dieses Intervall schrumpft bei großem m praktisch zu einem Punkt zusammen, welcher der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung $c_k$ entspricht. Mit zunehmendem m nähert sich der Verlauf der Kurve x = f (*c*) immer mehr demjenigen, den man erwarten müßte, wenn die Mizellen eine besondere Phase bildeten. Die Mizellkolloide stellen somit einen Übergang zwischen Einphasen- und Zweiphasensystemen dar.

Wie scharf z. B. bei m = 50 der plötzliche Anstieg von x ist, zeigt Abb. 1. Zwischen *c* und x besteht auf Grund des MWG bei m = 50 folgende Beziehung:

$$c^{49} = \frac{k \cdot x}{50\,(1-x)^{50}}$$

Diese Funktion ist in Abb. 1 mit *c* als Abszisse und x als Ordinate graphisch dargestellt, und zwar für 4 verschiedene Werte für die Konstante k, die sich um je zwei Zehnerpotenzen voneinander unterscheiden. Neben der Plötzlichkeit des Anstieges erkennt man aus der Kurvenschar, daß der Kurvenverlauf nur durch große Änderungen von k wesentlich beeinflußt wird.

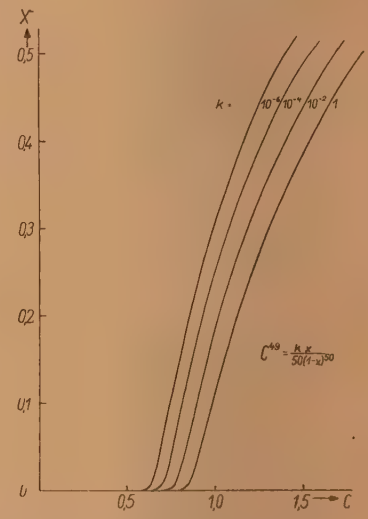



Abb. 1 In Form von Mizellen vorliegender Anteil des gelösten Kolloidelektrolyten als Funktion der Gesamtkonzentration, nach dem MWG berechnet

J. Stauff[7]) hat auf experimentellem Wege an Alkylsulfatlösungen Aufklärung über die Frage erhalten, inwieweit man eine kolloide Lösung als homogenes oder heterogenes System anzusehen hat. Er machte sich die Beobachtung zunutze, daß gewisse Indikatorfarbstoffe bei der Adsorption an Mizellen eine spektrale Veränderung erleiden. Setzte er nun geringe Mengen solcher Farbstoffe Lösungen von Alkylsulfaten von verschiedenen Konzentrationen in der Umgebung von $c_k$ zu, so konnte er durch Extinktionsmessungen in monochromatischem Licht geeigneter Wellenlänge bestimmen, ein wie großer Anteil x des Gelösten in Form von Mizellen vorliegt. Der Verlauf der Kurve x = f (*c*) zeigt nun, daß bei kürzeren Ketten der homogene Fall vorliegt, daß aber bei zunehmender Kettenlänge ein Übergang zum heterogenen Fall stattfindet; bei 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest entspricht die Kurve praktisch völlig dem heterogenen Fall.

Theoretische Berechnung und Experiment zeigen also, daß man bei Kolloidelektrolytlösungen nicht klar zwischen homogenem und heterogenem Fall unterscheiden kann. Jedoch ist die Anwendung des MWG in d

für den homogenen Fall gültigen Form unbedenklich, da dieses ja für große m zu einer Funktion führt, die dem heterogenen Fall entspricht.

Formuliert man die Bildung von Mizellen eines anionaktiven Kolloidelektrolyten, z. B. des Alkalisalzes einer Fettsäure oder einer Alkylschwefelsäure, aus $n$ Kationen $K$ und $m$ Anionen $A$ nach der Gleichung

$$n\,K + m\,A \rightleftarrows K_n\,A_m \qquad (m > n),$$

so lautet das MWG für den homogenen Fall

$$[K]^n \cdot [A]^m \cdot f_K^n \cdot f_A^m = k \cdot [K_n A_m] \cdot f_{K_n A_m} \tag{1}$$

oder

$$a_K^n \cdot a_A^m = k \cdot a_{K_n A_m}$$

($f$ = Aktivitätskoeffizient; $a$ = Aktivität)

Ist die Zahl $n + m$ der zu einer Mizelle aggregierten Einzelionen groß (z. B. 50), so resultiert für $x = f(c)$ eine Kurve nach Art der in Abb. 1 eingezeichneten Kurven. Nun ist $c_k$ praktisch diejenige Konzentration, bei der $[K_n A_m]$ gerade den Mindest-$[K_n A_m]_{Min.}$ erreicht, bei dem das Auftreten von Mizellen nach irgendeiner Methode noch erkennbar ist. Da bei $c_k$ der in Form von Mizellen vorliegende Anteil $x$ des gesamten gelösten Kolloidelektrolyten klein ist, so gilt mit großer Annäherung.

$$[K] = [A] = c_k$$

Hieraus und aus (1) folgt

$$c_k^{m+n} = k \cdot [K_n A_m]_{Min.} \cdot \frac{f_{K_n A_m}}{f_K^n \, f_A^m} \tag{2}$$

Wie bereits erwähnt, zeigen die Kurven der Abb. 1, daß durch eine große Änderung von $k$ der Beginn des Steilanstieges und damit die Größe von $c_k$ nur wenig geändert wird. Dasselbe geht auch aus Gl. (2) hervor, da $c_k$ mit einem hohen Exponenten versehen ist, $k$ dagegen nicht. Dasselbe wie für $k$ gilt aber auch nach Gl. (2) für $[K_n A_m]_{Min.}$ und für $f_{K_n A_m}$ hinsichtlich des Einflusses auf $c_k$. Daraus geht zweierlei hervor:

1. $c_k$ ist von dem durch die Methode geforderten Mindestwert $[K_n A_m]_{Min.}$ praktisch unabhängig.

2. Der Aktivitätskoeffizient $f_{K_n A_m}$ der Mizelle hat praktisch keinen Einfluß auf $c_k$. Dies gilt jedoch nicht von den Aktivitätskoeffizienten $f_K$ und $f_A$ der Einzelionen, da $f_K$ und $f_A$ in der m-ten bzw. n-ten Potenz in die Gleichung eingehen.

Wenn man nun annimmt, daß der Vorgang der Mizellenbildung dem MWG gehorcht, so müßte auch der Einfluß von Zusätzen gewöhnlicher Elektrolyte dem MWG folgen.

Die Beeinflussung von $c_k$ durch Elektrolytzusatz ist nun von M. L. Corrin und W. D. Harkins[1]) experimentell untersucht worden. Sie setzten zu anionaktiven Kolloidelektrolyten (K-Laurat, Na-Dezylsulfonat, Na-Dodezylsulfat) Alkalisalze mit Anionen verschiedener Wertigkeit, ferner zu kationaktiven Kolloidelektrolyten (Dezyltrimethylammoniumbromid, Dodezylammoniumchlorid) Chloride mit Kationen verschiedener Wertigkeit (NaCl, $BaCl_2$, $LaCl_3$). Die kritische Konzentration $c_k$ wurde mit einer von den beiden Autoren entwickelten Farbstoffmethode bestimmt. Die Messungen ergaben, daß $c_k$ durch Elektrolytzusatz in allen Fällen erniedrigt wird. Die Größe der Erniedrigung hängt bei einem bestimmten Kolloidelektrolyten lediglich von der Konzentration desjenigen Ions ab, das die dem kolloiden Aggregat entgegengesetzte Ladung trägt, nicht aber von der Art und Ladung des gleichsinnig geladenen Ions.

Corrin und Harkins schließen nun aus diesen Ergebnissen, indem sie das MWG in der Form von Gl. (1) auf die Mizellenbildung anwenden, daß der Aktivitätskoeffizient des Aggregates nicht eine Funktion der Ionenstärke sein könne (l. c. S. 687), oder allgemeiner, daß das Verhalten der kolloiden Aggregate von langkettigen Elektrolyten nicht auf Grund des Prinzips der Ionenstärke oder der damit zusammenhängenden Debye-Hückel-Theorie beschrieben werden könne (l. c. S. 688). Denselben Schluß ziehen auch aus ähnlichen experimentellen Ergebnissen R. C. Merrill und R. Getty[5]). H. B. Klevens[4]) geht noch weiter und folgert, daß der Elektrolyteinfluß auf $c_k$ nicht dem MWG folge; doch dürfte hier ein Irrtum in der Art der Anwendung des MWG vorliegen.

Nun konnte aber oben bereits gezeigt werden, daß eine Änderung des Aktivitätskoeffizienten der Mizelle nur einen äußerst geringen Einfluß auf $c_k$ haben kann. Daraus folgt aber, daß die von Corrin und Harkins gemessenen Änderungen von $c_k$ durch Elektrolytzusatz über den Aktivitätskoeffizienten der Mizelle keinen Aufschluß geben können.

Jedoch bleibt dann immer noch die Beeinflussung von $c_k$ durch die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen zu klären. Es ist jedoch zweckmäßig, vorher noch auf folgenden Befund von Corrin und Harkins[1])

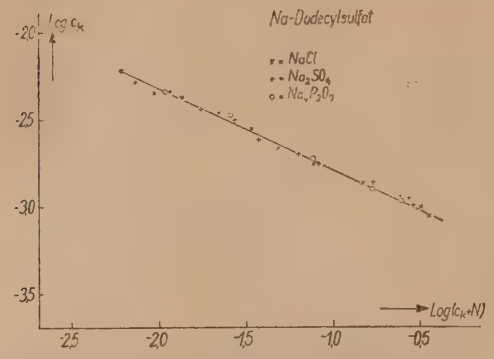



Abb. 2 Logarithmus der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung von Na-Dodecylsulfat als Funktion des Logarithmus der gesamten Gegenionenkonzentration, nach Messungen von M. L. Corrin und W. D. Harkins

einzugehen: Trägt man log $c_k$ gegen den log der gesamten Gegenionen-Konzentration (bei anionaktiven Stoffen also die Summe der aus dem Kolloidelektrolyten und der aus dem zugesetzten Salz stammenden Kationen) auf, so liegen alle Punkte auf einer abfallenden Geraden. Abb. 2 zeigt dies für Na-Dodezylsulfat mit Zusatz verschiedener Salze nach den Zahlenangaben von Corrin und Harkins.

Nun läßt sich aber ohne weiteres zeigen, daß eine solche lineare Beziehung durch das MWG gefordert wird, wenn man Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt. Dann ist

$$[K]^n \cdot [A]^m = k \cdot [K_n A_m].$$

(Die im folgenden für anionaktive Stoffe durchgeführten Berechnungen sind sinngemäß auch für kationaktive Substanzen gültig.) Da bei der kritischen Konzentration $c_k$ nun der in Form von Mizellen vorliegende Anteil $x$ des gelösten Kolloidelektrolyten klein ist, so kann man, wenn man den Zustand bei $c_k$ betrachtet, setzen

$$[A] = c_k$$

und für die gesamte Gegenionenkonzentration, wenn $N$ die Äquivalentkonzentration des zugesetzten Salzes ist

$$[K] = c_k + N$$

Dann ergibt sich

$$[K]^n \cdot [A]^m = (c_k + N)^n \cdot c_k^m = k \cdot [K_n A_m]_{Min.} \equiv L$$

Hieraus erhält man durch Logarithmieren:

$$\log c_k = -\frac{n}{m} \log (c_k + N) + \frac{1}{m} \log L \qquad (3)$$

Dies ist aber, mit log $(c_k + N)$ als Abszisse und log $c_k$ als Ordinate, in der Tat die Gleichung einer Geraden mit der Neigung $-n/m$. Zu demselben Ergebnis gelangt auch M. L. Corrin[2]) unter der Annahme, daß das Aktivitätskoeffizientenverhältnis $f_{K_n A_m} / f_K^n \cdot f_A^m$ bei $c_k$ unabhängig vom Salzzusatz sei. Man sieht also, daß sich alle experimentellen Ergebnisse, sowohl die Übereinstimmung der Kurven für verschiedene Salze bei gleicher Äquivalentkonzentration $N$, als auch die Linearität bei logarithmischer Darstellung allein durch das MWG ohne Aktivitätskoeffizienten erklären ließen.

Da jedoch andererseits die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen nicht ohne weiteres außer Betracht bleiben dürfen, so sei nun noch untersucht, welcher Einfluß von ihnen auf $c_k$ zu erwarten ist.

Die Konzentration der Anionen des zugesetzten Salzes geht nicht in das MWG ein; daher spielen auch ihre Aktivitätskoeffizienten keine Rolle. Ihre verschiedene Wertigkeit sollte aber bewirken, daß auch bei gleicher Äquivalentkonzentration die Ionenstärke der Lösung und damit die Aktivitätskoeffizienten der Kationen und der Einzelanionen des Kolloidelektrolyten verschieden werden. Demnach müßte, im Widerspruch zu den Versuchsergebnissen, $c_k$ durch Salze mit verschiedener Anionenwertigkeit bei gleicher Äquivalentkonzentration in verschiedenem Maße beeinflußt werden.

Zur Berechnung der Größe dieses Einflusses soll zunächst die Gleichung von Debye-Hückel für den Aktivitätskoeffizienten ohne Korrektur für den Ionenradius zu Grunde gelegt werden; für verdünnte wäßrige Lösungen bei 25° hat sie die Form

$$\log f = -0{,}506\, n^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$I \equiv \frac{1}{2} \cdot \Sigma\, n_i^2\, c_i \qquad (4)$$

Hierbei ist $n$ die Wertigkeit der betrachteten Ionenart, während in den Ausdruck für die Ionenstärke $I$ die Wertigkeiten $n_i$ und die Konzentrationen $c_i$ aller in der Lösung anwesenden Ionenarten eingehen. Bei Anwendung dieser Gleichung werden die Aktivitätskoeffizienten der Anionen des Kolloidelektrolyten und der Kationen einander gleich:

$$f_A = f_K = f$$

Bei Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten geht Gl. (3) über in

$$\log c_k = -\frac{n}{m} \log (c_k + N) + \frac{1}{m} \log L - \left(1 + \frac{n}{m}\right) \log f \qquad (5)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von Gl. (3) durch das Glied

$$-\left(1+\frac{n}{m}\right)\log f = F$$

Es soll nun näherungsweise berechnet werden, wie groß der Unterschied in den Werten von $F$ für Zusätze von NaCl, $Na_2SO_4$ und $Na_4P_2O_7$ zu Na-Dodezylsulfat wird, wenn die Äquivalentkonzentration des Salzzusatzes $N = 0{,}04$ beträgt. Diese Konzentration entspricht etwa der Mitte des in Abb. 2 dargestellten Bereiches für $(N + c_k)$. Da in diesem Fall $c_k$ nur etwa 0,0025 beträgt, kann näherungsweise $N \approx N + c_k$ gesetzt werden. Dann wird nach Gl. (4)

| | |
|---|---|
| für Zusatz von NaCl | $\log f = -0{,}101$ |
| für Zusatz von $Na_2SO_4$ | $\log f = -0{,}124$ |
| für Zusatz von $Na_4P_2O_7$ | $\log f = -0{,}160$ |

Für Na-Dodezylsulfat ist $n/m$ nach Corrin und Harkins etwa 0,46; demnach wird

| | |
|---|---|
| für Zusatz von NaCl | $F = 0{,}147$ |
| für Zusatz von $Na_2SO_4$ | $F = 0{,}181$ |
| für Zusatz von $Na_4P_2O_7$ | $F = 0{,}234$ |

Die Differenz der Werte von $F$ für $Na_4P_2O_7$ und für NaCl beträgt 0,087. Das ist aber kaum mehr als die Breite des Streubereiches der Meßpunkte in Abb. 2. Bei Berücksichtigung der Ionenradien würden sich jedoch die Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten noch weiter vermindern.

Es muß deshalb zweifelhaft erscheinen, ob man aus den $c_k$-Messungen einen Aufschluß über den Einfluß der Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen auf $c_k$ erhalten kann, und ob man demnach in den Versuchsergebnissen eine experimentelle Bestätigung dafür erblicken kann, daß das Verhalten der Mizellen von Kolloidelektrolyten nicht dem Prinzip der Ionenstärke oder der Debye-Hückel-Theorie folge. Jedoch bleiben die von Corrin und Harkins (l. c.) angeführten theoretischen Betrachtungen, in denen eine Erklärung für das Versagen des Prinzips der Ionenstärke bei der Anwendung auf Mizellen von Kolloidelektrolyten gegeben wird, davon unberührt. Denn eine der Voraussetzungen dieses Prinzips ist ja, daß die Ionen als praktisch punktförmig angesehen werden können; für die Mizellen ist dies sicher auch nicht annäherungsweise mehr zulässig. Auch eine andere Voraussetzung, nämlich daß die elektrische Energie der Ionen sehr klein ist im Vergleich zur thermischen Energie, trifft für die hochgeladenen Mizellen sicher nicht zu, worauf P. Debye[3]) hinwies. Zu einer experimentellen Nachprüfung durch Messung des Elektrolyteinflusses auf $c_k$ ist aber, wie oben gezeigt wurde, die Genauigkeit der $c_k$-Messungen nicht genügend groß.

## Zusammenfassung

1. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) in der für den homogenen Fall gültigen Form auf die Bildung von Mizellen in Lösungen von Kolloidelektrolyten ergibt, daß der Aktivitätskoeffizient der Mizelle praktisch keinen Einfluß auf die kritische Konzentration für die Mizellenbildung $c_k$ hat.

2. Aus diesem Grunde können Messungen der Erniedrigung von $c_k$ durch Salzzusatz auch keinen Aufschluß über den Aktivitätskoeffizienten der Mizelle geben.

3. Die von Corrin und Harkins aufgefundene Gesetzmäßigkeit, daß log $c_k$ eine linear abfallende Funktion des Logarithmus der gesamten Gegenionenkonzentration ist und nicht von der Art und Ladung des der Mizelle gleichsinnig geladenen Ions abhängt, läßt sich durch das MWG ohne Korrektur durch die Aktivitätskoeffizienten erklären.

4. Die Abweichungen von der von Corrin und Harkins aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, die wegen der Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen und der langkettigen Einzelionen bei Abschätzung auf Grund der Debye-Hückel-Theorie zu erwarten sind, haben etwa dieselbe Größe wie die Meßfehler bei der $c_k$-Bestimmung.

5. Es ist daher zweifelhaft, ob Messungen der $c_k$-Erniedrigung durch Salzzusätze eine sichere Bestätigung der auf Grund theoretischer Erwägungen von Corrin und Harkins erwarteten Ungültigkeit des Prinzips der Ionenstärke für Kolloidelektrolytlösungen ermöglichen.

### Literaturverzeichnis

[1]) M. L. Corrin u. W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. **69**, 683 (1947).
[2]) M. L. Corrin, J. Coll. Sci. **3**, 333 (1948).
[3]) P. Debye, J. physic. Coll. Chem. **53**, 1 (1949).
[4]) H. B. Klevens, J. physic. Coll. Chem. **52**, 130 (1948).
[5]) R. C. Merrill u. R. Getty, J. physic. Coll. Chem. **52**, 774 (1948).
[6]) R. C. Murray u. G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **31**, 183 (1935).
[7]) J. Stauff, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 820 (1941); Z. physik. Chem. A **191**, 69 (1942).

# Wissenschaftliche Kurzberichte

*Aus dem Laboratorium für Polarisations-Mikroskopie, Bremen*

## Quantitative Untersuchungen des Rheodichroismus an Protoplasma

*Von Hans H. Pfeiffer*

*Mit 1 Abbildung*

(Eingegangen am 7. März 1950)

Nachdem an zum Fließen gebrachtem Protoplasma ein Doppelbrechungseffekt[1]) und bald darauf auch Doppelbeugung (Beugungspolarisation, Dityndallismus)[2]) gefunden worden war, lag es, zumal nach Nachweis dichroitischen Verhaltens von abgekühltem Protoplasma[3]), nahe, die beim Fließen isolierter Protoplasmatropfen auftretende Anisotropie auch an dem unterschiedlichen Absorptionsvermögen parallel und senkrecht zur Achse der protoplasmatischen Leptonen, d. i. am Rheodichroismus, festzustellen. Seit acht Jahren fortgeführte Versuche dichroitischer Anfärbung zum Fließen gebrachten Protoplasmas haben nun zu Ergebnissen geführt, welche voraussichtlich das vom 26.—28. Juli d. J. in Lund (Schweden) geplante International Colloquium on Rheological Problems in Biology beschäftigen werden und daher in dieser vorläufigen Mitteilung zur Kenntnis gebracht werden sollen.

Zur Technik ist zu erwähnen, daß aus ihren Zellwandgehäusen (Vaucheria, Caulerpa, Staubfadenhaarzellen von Tradescantia, Mesophyllzellen von Rhoeo, Tulipa, Convallaria, Plasmodien von Lycogalla u. a.) experimentell isolierte Protoplasmatropfen[4]) nach Anfärben wie in früheren rheologischen Versuchen zum Fließen in Kapillaren gebracht werden. Von der Lichtbrechung an deren gekrümmten Oberfläche herrührende Störungen werden umgangen, indem die Fließröhre in einem Medium mit demselben Brechungskoeffizienten wie das Versuchsobjekt eingebettet wird. Zur dichroitischen Anfärbung haben sich intra vitam dargebotene stark verdünnte Lösungen von Chrysoidin, Rhodamin B, Neutralrot, vor allem aber von Nilblausulfat und Malachitgrün, oft bewährt. Bei den Messungen mit definiertem Schwerpunkt der Wellenlänge ist anfangs die Niedervoltlampe „Monla" zusammen mit den Lifa-Filtern 215 ($\lambda$ 6560 Å), 395 ($\lambda$ 5890 Å) und 370 + 391 ($\lambda$ 4860 Å), später eine Cd-Spektrallampe Osram mit den zugehörigen Filterkombinationen[5]) (Aussonderung der Wellenlängen 6438,5, 5085,8 und 4678,2 + 4799,9 Å) benutzt worden. Die Apparatur zur quantitativen Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung $\Delta n$ und des Strömungsdichroismus $\Delta k$ ist in Anlehnung an Zocher[6]) einer der D. Braceschen Halbschattenmethode[7]) nachgebildeten Versuchsanordnung angeglichen worden.

Aus den Drehwinkeln des Analysators ($\alpha$), des Polarisators ($\varrho$) und des Glimmerspaltblättchens ($\varkappa$) und der Doppelbrechung des letzteren ($\vartheta$) erhält man nach Zocher und Mitarbeitern die Phasenverschiebung ($\delta$) infolge Doppelbrechung des Protoplasmas zu:

$$\sin\delta = \frac{\sin 2(\alpha - \varkappa)\sin\vartheta}{\cos 2\varrho}.$$

Da die Doppelbrechung $\Delta n$, wenn $\lambda$ die Wellenlänge des transmittierten Lichtes und d die Schichtdicke des Objekts (Kapillardurchmesser) bedeutet, aus

$$\Delta n = (\lambda/d)(\delta/360)$$

ermittelt werden kann, erhält man $\Delta n$ nach Messen von $\alpha$, $\varkappa$, $\vartheta$ und $\varrho$ als:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{\sin 2(\alpha - \varkappa)\sin\vartheta}{360 \cdot \cos 2\varrho}.$$

Ähnlich läßt sich nach Zocher und Mitarbeitern der Rheodichroismus $\Delta k$ mit der Drehungshalbschattenvorrichtung nach J. Macé de Lépinay ermitteln als:

$$\Delta k = \frac{2}{d} \cdot \log\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \varrho\right),$$

wenn $2\pi$ eine Wellenlänge Retardation und wiederum d die Schichtdicke des Objekts und $\varrho$ den Drehwinkel des Polarisators bedeuten. Aus dieser Beziehung ergibt sich, wenn c den Prozentgehalt des Protoplasmas an Farbstoff darstellt, der prozentuale Dichroismus desselben im Protoplasma als Medium als:

$$\Delta k\% = \frac{200}{cd} \cdot \log\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \varrho\right).$$

[1]) Hans H. Pfeiffer, Fujii Jubil. Vol. **1937**, 701; Verh. D. Zool. Ges. **39**, 106 (1937); Experimentelle Cytologie 35 (Leyden 1940); Protoplasma **34**, 347 (1940); Siegeszug der Mikroskopie (Festschr. W. J. Schmidt) 47, 55 (Frankf. a. M. 1944); Erg. Physiol. usw. **44**, 27, 74 (1941).

[2]) Pfeiffer, Protoplasma **34**, 347 (1940); **36**, 444 (1942); Z. Altersforsch. **2**, 15 (1940); Naturwiss. **29**, 239 (1941).

[3]) H. Ullrich, Naturwiss **30**, (1942); Z. w. Mikrosk. **59**, 8 (1943).

[4]) Pfeiffer, Exper. Cytol. **9**, 46, 199 (Leyden 1940).

[5]) Pfeiffer, Z. w. Mikrosk. (im Druck).

[6]) H. Zocher, Kolloid-Z. **37**, 343, 346 (1925); Naturwiss. **13**, 1015 (1925). — S. Berkmann u. Zocher, Ambronn-Festschr. 292 (Dresden 1926). — Zocher u. Fr. C. Jacoby, Kolloidchem. Beih. **24**, 365 (1927).

[7]) Pfeiffer, Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin, 55, 64 (Braunschweig 1949). — Über die Meßunsicherheit vgl. Pfeiffer, Optik **5**, 217 (1949).

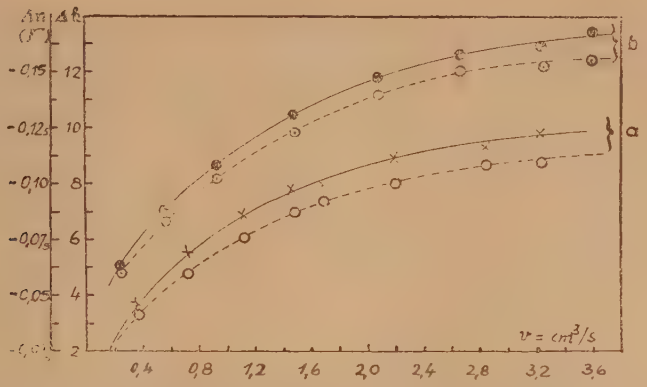



Abb. 1 Vom Gradienten der Fließgeschwindigkeit (v in cm³/s) abhängige Zunahme der Doppelbrechung $\Delta n$ in Gangunterschieden ×——× bzw. ●——● und des Rheodichroismus ○·····○ bzw. ⊙·····⊙ an isoliertem Vaucheria-Protoplasma nach Färben mit Malachitgrün vor (a) und nach Plasmorrhyse (b) mit 0,20 mol $KNO_3$ (Messungen bei 18° C in gelbem Licht von $\lambda$ 5085,8 Å)

Die auf die Einheit der Schichtdicke des fließenden Objekts bezogene Intensität der Doppelbrechung $\Delta n$ zeigt keine neue Besonderheiten. Sie wächst anfangs linear, dann langsamer mit dem Gradienten der Fließgeschwindigkeit dv/dt und nähert sich schließlich bei einer Geschwindigkeit von v von etwa 3 cm³/s einem Sättigungswerte, welcher mit der Viskosität und dem Entquellungsgrade des Protoplasmas zu wachsen scheint, umgekehrt proportional der Temperatur aber abnimmt. Die Intensität des Rheodichroismus wird bei Konstanz von Viskosität, Quellungsgrad, Temperatur und Fließgeschwindigkeit durch nahezu identische Kurven beschrieben, sofern beispielsweise im Falle des Anfärbens des Protoplasmas mit Malachitgrün der Maßstab des Dichroismus gegenüber dem der als Gangunterschied gemessenen (also nicht auf Einheit der Schichtdicke bezogenen) Doppelbrechung etwa 80-fach überhöht wird (Abb. 1). Dementsprechend läßt sich auch beim Dichroismus eine Zunahme der k-Werte mit dem Gradienten dv/dt ebenso wie mit wachsender Viskosität und Entquellung, sowie abnehmender Temperatur (im Bereiche zwischen 24 und 10° C) feststellen. Von den benutzten Farbstoffen zeichnen sich Nilblausulfat und Malachitgrün durch beträchtlich höhere (im Spektralbereich zwischen 5000 und 6000 Å durchgängig 1½- bis 2½-mal so hohe) $\Delta k$-Werte vor den andern aus. Nach seinem Charakter ist der Fließdichroismus mit diesen beiden Farbstoffen bei den meist angewandten Wellenlängen von 5890 bzw. 5086 Å negativ. Einige wenige Vorversuche der Bestimmung von $\Delta n$ und $\Delta k$ bei verschiedenen Wellenlängen scheinen die J. Babinet-H. Zochersche Regel[8]) des spektralen Verlaufes der beiden Kurven zu bestätigen, d. h. im Falle von einfachem Rheodichroismus wird vor dem Maximum im langwelligen Bereich der stärker adsorbierte Strahl stärker, im kurzwelligeren Spektralgebiete schwächer gebrochen. Nähere Einzelheiten werden zu gegebener Zeit andernorts folgen.

Zu deuten sind die Befunde sicherlich mit einer durch die Fließbewegung bedingten Orientierung in den Systemen. Vielleicht gruppieren sich die (anisotropen?) Leptonen unter dem Einfluß der Bewegung und der Kapillarwand zu zybotaktischen „Schwärmen" und ergeben so eine (nach früheren rheologischen Versuchen auch schon am Viskositätsverhalten nachweisbare) anisotrope Struktur. In wie sehr begrenztem Grade eine solche Orientierung nur einzutreten braucht, ist bereits dargelegt worden[9]). Vermutungsweise kann eine parallel gerichtete Einlagerung der Farbstoffmolekeln in das als Zwischenphase auftretende Protoplasmakolloid angenommen werden, auf dessen lipoider Komponente als Träger der Phänomene vielleicht der negative Charakter des Fließdichroismus ebenso wie der früher untersuchte capillary birefringence effect zurückzuführen sein möchte[10]).

[8]) Berkmann-Zocher, l.c. 300 — Zocher-Jacoby, l.c. 414. — W. J. Schmidt Handb. biol. Arbeitsmeth. (V) 2/2, 1835, 1842 (Berlin 1931).

[9]) Pfeiffer, Nature (London) 162, 419 (1948); vgl. auch Z. Naturforsch. 3 (b), 328 (1948).

[10]) Vgl. W. J. Schmidt, Erg. Physiol. usw. 44, 27, 74 (1941).

# Wissenschaftliche und Technische Sammelberichte

*Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L.*

## Chemische Kinetik der Bakterienzelle[1])

*W. Jost*

*Mit 4 Abbildungen*

(Eingegangen am 20. 2. 1950)

Des Autors Vorwort beginnt:

. . . Es wäre leicht, dem Buch eines der folgenden Ziele unterzulegen: dem Chemiker klar zu machen, daß die Bakteriologie viele ihn interessierende Probleme bietet und umgekehrt.

Jedoch: Dieser Essay wurde einfach geschrieben aus dem Wunsch, gewisse Dinge in Beziehung zueinander zu setzen, wie ein Maler sich getrieben fühlt, eine Landschaft festzuhalten. Der Autor ist sich klar, daß zunächst zu weitgehende Vereinfachungen, Lücken und Unklarheiten vorhanden sein werden. Hinshelwoods Untersuchungen über die Kinetik der Bakterienzelle, die er 1946 in einer Monographie zusammengefaßt hat, stellen einen interessanten Versuch dar, so daß es lohnend erscheint, hierüber zu berichten.

Den Physikochemiker, der die Gesetze der zeitlichen Umwandlungen in mehr oder weniger isolierten unbelebten Systemen (d. i. die Reaktionskinetik) studiert hat, muß die Frage reizen, ob diese Gesetze auch auf die in spezieller Weise koordinierten Prozesse in lebenden Zellen anzuwenden sind. Das beste Versuchsobjekt dafür dürften Bakterien darstellen, weil sie wenig differenziert sind, aber doch die wesentlichsten Lebensphänomene aufweisen. Sie bestehen aus einzelnen Zellen, welche unter günstigen Bedingungen und in Gegenwart geeigneten Rohmaterials — oft einfachster Art, wie Ammoniak, Glyzerin, gewisse Salze — zusätzlich eigene Substanz synthetisieren, an Größe zunehmen und sich unter Bildung neuer Zellen teilen können. Unter geeigneten Bedingungen geht dies unbegrenzt weiter, unter weniger günstigen hört das Wachstum auf, und die Zellen können zugrunde gehen. Bakterien enthalten Enzyme, welche eine große Zahl chemischer Veränderungen hervorbringen können. Neuen Lebensbedingungen ausgesetzt, können die Bakterien bemerkenswerte Anpassungsphänomene zeigen, z. B. Widerstandsfähigkeit gegen wirksame Drogen (Chemotherapeutika) in Konzentrationen, welche anfangs jegliches Wachstum unterdrückt haben würden.

Hier taucht bereits ein wesentliches Problem auf, zu dessen Lösung reaktionskinetische Methoden vielleicht beitragen können: beruht diese Anpassung gewisser Bakterien, also z. B. die verschiedener Kokken an Sulfonamide oder Penicillin, ausschließlich auf einem Auslesevorgang bestimmter resistenter Stämme, oder ausschließlich auf einer Anpassung der Bakterien selbst, oder kommen etwa beide Möglichkeiten in Frage. Nach Hinshelwoods Untersuchungen scheint es, als ob es jedenfalls auch eine echte Anpassung gäbe und man nicht nur mit Ausleseprozessen rechnen dürfe.

Zwei Hindernisse scheinen den Zugang zum Verständnis der Vorgänge in lebenden Zellen zu versperren: einerseits erscheinen die Prozesse vielfältiger und komplizierter als alles in unbelebter Materie Beobachtete, andererseits kann lebende Materie der Sitz von Bewußtsein sein. Die Vielfältigkeit, u. U. entstanden durch Kombination relativ weniger, einfacher Elemente, verliert beim näheren Betrachten viel von ihrer „drohenden" Erscheinung. Außerdem kann man u. U. schon zu richtigen Schlüssen kommen, ohne Kenntnis aller Details, wie etwa in der kinetischen Gastheorie. Auch die Bewußtseinsvorgänge brauchen kein ernstes Hindernis darzustellen: erstens sind keine Andeutungen vorhanden, daß es derartiges bei Bakterien gibt, zweitens laufen auch bei höheren Lebewesen viele körperliche Vorgänge automatisch ab, also ohne Bewußtseinskontrolle.

Die Methode des Vorgehens wird darin bestehen, mittels bekannter physikalischer und chemischer Prinzipien Arbeitshypothesen über lebende Zellen aufzustellen. Erst bei definitiven Fehlschlägen dieser Methode wird man hoffen dürfen zu sehen, ob und an welchen Punkten nicht-physikalische Prinzipien eingreifen.

In der Zelle laufen Folgen chemischer Reaktionen in genau koordinierter Weise ab. Der Sitz der chemischen Reaktionen ist vorwiegend eine komplexe Textur makromolekularer Substanzen mit räumlicher Organisation, welche helfen muß, die Zeitfolge der Reaktionen zu bestimmen. Die Frage ist die, ob man mit der Kenntnis über isolierte chemische Reaktionen die Prinzipien verstehen kann, mit denen jene für die Zwecke der Zelle räumlich und zeitlich verknüpft sind.

### II.

Chemische Kinetik. Im Hinblick auf die folgende Diskussion scheint es zweckmäßig, einige bekannte Beziehungen der Reaktionskinetik zusammenzustellen. Die Substanzen, mit denen man im täglichen Leben zu tun hat, bestehen im allg. aus — von mehreren (oder auch vielen) Atomen gebildeten — Molekülen. Diese sind stabil, d. h. sie werden nicht leicht in chemischer Reaktion, sei es für sich zerfallen, sei es mit anderen Stoffen sich umsetzen. Im Gegensatz dazu sind freie Atome oder Radikale (etwa stabile Moleküle, denen man einzelne Atome oder Atomgruppen entzogen hat, so daß freie Valenzen übrig bleiben) sehr reaktionsfähig. Untereinander reagieren sie meist, ohne daß es i. allg. der Zufuhr einer nennenswerten Aktivierungsenergie bedarf. Atome und Radikale bedürfen zur Reaktion mit stabilen Molekülen i. allg. der Zufuhr einer bestimmten, meist kleinen, Aktivierungsenergie, während für Reaktionen zwischen stabilen Molekülen meist eine beträchtliche Aktivierungsenergie erforderlich ist, weshalb solche Reaktionen oft bei Zimmertemperatur unbeobachtbar langsam verlaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird i. allg. durch eine bestimmte Geschwindigkeitskonstante k charakterisiert. Nur bei — selten isoliert vorkommenden — einfachen Reaktionen, d. h. bei solchen, an denen nur ein, zwei oder drei Moleküle teilnehmen, gilt das einfache Massenwirkungsgesetz, welches die Geschwindigkeit mit den Konzentrationen der

[1]) The Chemical Kineties of the Bacterial Cell, by C. N. Hinshelwood (Oxford 1946).

Reaktionspartner verknüpft. Normalerweise besteht die Aufgabe der Reaktionskinetik darin, zu experimentell gefundenen (u. U. recht komplizierten) Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ein Reaktionsschema (d. h. eine Folge von Teilreaktionen, welche so auszuwählen sind, daß sie insgesamt den richtigen beobachteten Bruttovorgang liefern und gleichzeitig das richtige Geschwindigkeitsgesetz ergeben. Erschwerend ist dabei, daß die Zuordnung i. allg. nicht eindeutig ist, d. h., zu dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz lassen sich meistens eine große Zahl Reaktionsschemata aufstellen), aufzustellen, welches das gefundene Geschwindigkeitsgesetz zu deuten gestattet. Bei der Auswahl eines solchen Schemas wird man darauf achten, soweit als möglich mit bekannten Teilreaktionen auszukommen, und weiterhin ein möglichst einfaches Schema mit möglichst einfachen Teilreaktionen aufzustellen.

Für heterogene Reaktionen ist nicht die Konzentration im Inneren einer Phase, sondern innerhalb einer Grenzfläche maßgebend, nämlich die Konzentration reagierender Moleküle auf der Katalysatoroberfläche. Steht diese — was meistens, aber nicht immer der Fall ist — im Gleichgewicht mit der Gas- oder Flüssigkeitsphase, so spielen die Gesetzmäßigkeiten der Absorption für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle.

Bekanntlich gilt unter bestimmten Voraussetzungen für den Bruchteil einer Grenzfläche, der von adsorbierten Teilchen bedeckt ist, die Langmuirsche Adsorptionsisotherme, deren Bedeutung man sich leicht plausibel macht.

Bei kleinen Konzentrationen wird der Bedeckungsgrad annähernd proportional zur Konzentration ansteigen, bei großen Konzentrationen muß er sich dem nicht zu überschreitenden Grenzwert 1 nähern. Sind die adsorbierten Moleküle die reagierenden, so hat man somit als Grenzfälle die Möglichkeiten: Konzentration der reagierenden Moleküle proportional der Konzentration der vorhandenen Moleküle, oder Konzentration der reagierenden Moleküle unabhängig von der Konzentration der vorhandenen Moleküle. Werden mehr als eine Molekülart adsorbiert, so kann eine die andere von der Grenzfläche verdrängen (Giftwirkung!). Die Vorgänge in der Zelle werden weitgehend als Grenzflächenvorgänge anzusehen sein, die etwa an der Grenzfläche von Enzymen verlaufen. Anormale Adsorptionskurven werden bei Wechselwirkung adsorbierter Moleküle zu erwarten sein, sowie dann, wenn große Moleküle mehrere Adsorptionszentren besetzen. Damit mögen manche beobachteten Anomalien zusammenhängen. Komplizierte chemische Umsetzungen erfolgen wohl nie in einem Schritt, sondern in einer Anzahl von Stufen, wobei die Teilreaktionen der einzelnen Stufen so einfach sind, daß sie jeweils nur eine oder wenige Umordnungen von Atomen betreffen. Die Methoden der chemischen Kinetik erlauben es, zu einer Folge von Reaktionen den resultierenden Geschwindigkeitsausdruck für die Gesamtreaktion abzuleiten, der dann mit der Erfahrung zu vergleichen ist. Hat man eine Folge möglichst einfacher Reaktionen und wird der resultierende Geschwindigkeitsausdruck von der Erfahrung bestätigt, so hat dadurch das aufgestellte Reaktionsschema eine gewisse Wahrscheinlichkeit gewonnen und kann eventuell an weiteren Folgerungen geprüft werden. Andernfalls muß man das zugrunde gelegte Schema solange abändern, bis hinreichende Übereinstimmung erreicht wird.

Auch lebende Materie kann gewisse Charakteristika des kristallisierten Zustandes aufweisen. Verschiedene Proteine, Enzyme, Viren treten direkt kristallisiert auf. Enzyme stellen natürlich noch keine lebende Materie dar, sind aber wesentliche Bausteine derselben. Wenn auch beim Vergleich große Vorsicht am Platze ist, so kann man doch nach Analogien zwischen den Vorgängen beim Kristallwachstum und bei der Reproduktion lebender Materie suchen.

Der Kristall stellt unter gewissen Bedingungen die stabilste Form der Materie dar (insbes. am absoluten Nullpunkt der Temperatur); die Bildung der ersten Keime aus wenigen Molekülen ist ein unwahrscheinlicher, selten auftretender Vorgang, für den eine gewisse Übersättigung notwendig ist; sind diese aber erst einmal vorhanden, so wächst der Kristall von allein weiter.

Zwei isomorphe Substanzen — bei geeigneter Definition dieses Begriffes — können Mischkristalle miteinander bilden, indem die eine Komponente die andere im Kristallgitter vertritt. Bei hinreichender Ähnlichkeit zweier Substanzen, die aber zur Mischkristallbildung nicht ausreicht, kann u. U. ein orientiertes Aufwachsen der einen Komponente auf der anderen beobachtet werden.

Es drängt sich die Vermutung auf, daß ein Eiweiß-„Muster" imstande sein könnte, die Bildung weiterer Linien oder Flächen von Eiweißmolekülen zu leiten, welche im allgemeinen ähnlich aber nicht notwendig identisch untereinander sein werden.

Bakterienzellen enthalten Makromoleküle wie Proteine und Polysaccharide, die aus den allereinfachsten Einheiten, wie Ammoniak und Molekülen mit nicht mehr als drei Kohlenstoffatomen aufgebaut werden. Damit kleine Moleküle am Aufbau von Makromolekülen teilnehmen können, müssen diese polyfunktional sein, d. h. mehr als eine reaktionsfähige Gruppe enthalten. In Proteinen stellt die Amino-Säure die beiden reaktionsfähigen Gruppen.

## III.

Es sind eine Reihe charakteristischer Erscheinungen des Bakterienwachstums, welche den Gegenstand reaktionskinetischer Untersuchungen der Hinshelwoodschen Schule bildeten.

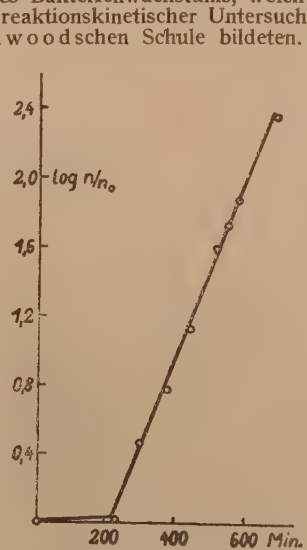



Abb. 1 Logarithmisches Wachstum von Bact. coli mutabili

1. Die Erscheinungen beim normalen Wachstum, welches häufig, aber nicht immer durch eine Kurve vom Typus der Abb. 1 wiedergegeben werden kann. Aufgetragen ist der Logarithmus der Anzahl n der Bakterien zur Zeit t, dividiert durch deren Anzahl $n_0$ im Zeitpunkt 0 der Impfung gegen die Zeit. Auf eine „Induktionsperiode" (Latenzzeit) ohne merkliches Wachstum folgt die Phase des logarithmischen Wachstums, so genannt, weil während dieser die Beziehung zwischen Log der Bakterienzahl und Zeit linear ist. Mit weiter fortschreitender Zeit würde man aus dem Bereich des logarithmischen Wachstumsgesetzes in den der Sättigung gelangen, wo die Bakterienkonzentration nicht weiter zunimmt, evtl. durch Absterben abnimmt.

Die Erklärung der einzelnen Phasen in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, einschließlich der maximalen Population bei Sättigung, ist die erste Aufgabe eines reaktionskinetischen Modells der Bakterien.

2. Des weiteren vermögen die Bakterien ihr Wachstum gewissen künstlichen Nährböden anzupassen, sogar der Anwesenheit gewisser Gifte (Drogen, Chemotherapeutika, wie z. B. Sulfonamide, Penicillin u. a.) in Konzentrationen, welche nicht adaptierte Bakterienstämme zum Absterben bringen. In der Deutung dieser Erscheinungen erweist sich das reaktionskinetische Modell von Hinshelwood am fruchtbarsten.

Das zum Wachstum der Bakterien zugrunde gelegte Modell ist sehr einfach. Das Bakterium besteht aus einem System verschiedener Enzyme in bestimmter räumlicher Anordnung. Jedes einzelne Enzym reagiert mit bestimmten Substraten, wobei die Menge des Enzyms zunimmt, und gewisse Produkte entstehen. Die zur Reaktion notwendigen Substrate werden entweder dem umgebenden Nährboden entnommen oder entstehen an einem anderen Enzym in der Zelle und gelangen durch Diffusion innerhalb der Zelle zum Orte weiterer Reaktion. Der Wachstumsvorgang der Bakterien wird also dargestellt durch ein gekoppeltes System chemischer Reaktionen von Enzymen mit Substraten. Beim tatsächlichen Bakterienwachstum kommt dann noch der Teilungsvorgang hinzu. Dieser wird in den Hinshelwoodschen reaktionskinetischen Überlegungen nicht explicite berücksichtigt, erhält aber eine reaktionskinetische Behandlung in einem eigenen Kapitel (Kapitel X, S. 223—250).

## IV.

Was leistet nun Hinshelwoods reaktionskinetisches Modell? Die Darstellung und Deutung der Hinshelwoodschen Versuche im einzelnen erfordert eine reaktionskinetische Durchrechnung der Vorgänge, welche zwar relativ elementar ist, aber über den Rahmen dieses Berichtes hinausginge. Wir beschränken uns daher im wesentlichen auf eine qualitative Schilderung der Ergebnisse.

1. Die Latenzzeit.

Diese läßt sich weitgehend dadurch deuten, daß man annimmt, ein bestimmtes aktives Produkt müsse eine Mindestkonzentration erreichen, damit diese Phase beendet wird. Die wirksame Konzentration wird bedingt sein a) durch das Volumen v der Elternkultur, das zum Impfen benutzt wurde, b) durch die Bildung neuer Substanz aus der Wirkung der Zellen im neuen Medium, und c) gegebenenfalls durch einen Anteil der von den Zellen produzierten Substanz, welche diese zurückbehalten, ohne daß sie in das Kulturmedium überginge. Daraus läßt sich eine Gleichung für die Latenzzeit L ableiten, welche teils quantitativ teils qualitativ die Beobachtungen zu deuten gestattet.

a) Die Abhängigkeit von L von der aus dem alten Substrat mitgebrachten Menge aktiver Substanz prüft man, indem man der neuen Kultur in verschiedenen Beträgen bakterienfreies Filtrat der Elternkultur zufügt: Tab. 1 zeigt, daß die Beobachtungen qualitativ der abgeleiteten Formel genügen (Kultur nicht angegeben, Bact. lact aerog.?).

Tabelle 1

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Hinzugefügtes Filtrat (v ccm) | 0 | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 1 |
| Latenzzeit (min) | 182 | 106 | 46 | 70 | 1 |

b) Wird die Zahl der geimpften Bakterien variiert, dagegen v konstant gehalten, so erhält man die Ergebnisse von Tabelle 2

Tabelle 2: Latenzzeit von Bact. lact. aerog.

| Impfmenge Millionen pro ccm | Latenzzeit (min, beobachtet) | Latenzzeit (min, ber.) |
|---|---|---|
| 3,18 | 136 | (136) |
| 0,42 | 804 | 640 |
| 0,18 | 1000 | 950 |
| 0,069 | 1220 | (1220) |

Sie gibt Versuchsresultate und berechnetete Latenzzeit für das Wachstum von Bact. lactis aerogenes in einem Ammonsulfatmedium wieder. Die Variation der Latenzzeit kommt durch variierte Impfungen (Zahl der Bakterien je ccm Nährlösung) zustande.

Für weitere Details und Verfeinerungen muß auf Hinshelwood verwiesen werden.

2. Normale Wachstumsgeschwindigkeit.

Das logarithmische Wachstumsgesetz ist der natürliche Ausdruck für jedes Wachstum, bei welchem die Zunahme der Menge des Vorhandenen proportional ist und die übrigen Bedingungen konstant gehalten werden. Dies gilt nach dem Hinshelwoodschen Modell zunächst nicht für das Bakterium als Ganzes, sondern für die einzelnen Enzyme; deren jedes nimmt annähernd nach einem solchen Gesetz zu. Dabei hängt die Geschwindigkeit der Zunahme aber noch von der des verarbeiteten Substrates ab. Für ein Modell, bestehend aus einer Kette von Enzymen, deren folgendes jeweils als Substrat ein von dem vorausgehenden gebildetes Produkt verbraucht, läßt sich nun abe zeigen, daß sich ein stationärer Zustand einstellt und zwar mit solchen Mengenverhältnissen de Enzyme, daß die Bildungsgeschwindigkeiten alle Enzyme zu einander proportional werden, d. h. fü das gesamte Bakterium das logarithmische Wachstumsgesetz erhalten wird. Da mindestens einig Enzyme Substrate aus dem äußeren Nährbode verarbeiten, so muß eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von deren Konzentratione festzustellen sein. Diese wird tatsächlich beobach tet, aber in weiten Konzentrationsbereichen pfleg die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig vo der Substratkonzentration zu sein. Ohne daß w auf die nicht einfachen experimentellen Methode zur Bestimmung dieser Größen eingehen, gebe wir in Abb. 2 die Wachstumsgeschwindigkeit vo Bact. lactis aerogenes in einem künstlichen M

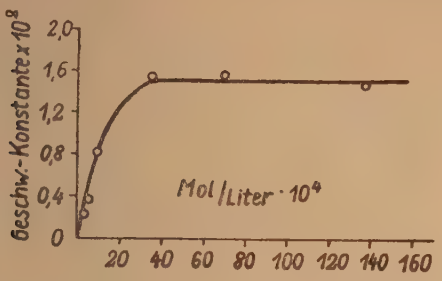



Abb. 2 Wachstumsgeschwindigkeit und Substratkonzentration

dium wieder, und zwar in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration des Nährbodens. Bei den kleinsten Konzentrationen ist die Geschwindigkeit der Substratkonzentration direkt proportional, bei höheren (absolut immer noch recht kleinen) Konzentrationen wird die Geschwindigkeit konzentrationsabhängig.

Die Deutung der Beobachtungen durch die Adsorptionsisotherme ist naheliegend. Die reagierenden Moleküle (hier des Phosphats) werden an der Oberfläche des Enzyms adsorbiert. Bei sehr kleinen Konzentrationen ist die adsorbierte Menge der Konzentration proportional, während bei höheren Konzentrationen, in dem Maße wie die Oberfläche von adsorbierten Molekülen bedeckt wird, die adsorbierte Menge konzentrationsunabhängig wird. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge der adsorbierten Moleküle proportional wird, so stellt Abb. 2 also genau das reaktionskinetisch zu erwartende Resultat dar. Der Kurvenverlauf entspricht im wesentlichen einer Langmuirschen Isotherme.

3. Maximale Bakterien-Population.

Zwei naheliegende Gründe für das schließliche Nachlassen und Aufhören des Bakterienwachstums sind a) Erschöpfung des Nährbodens, b) Bildung toxischer Produkte durch die Bakterien selbst.

Daß a) nicht immer der maßgebende Faktor sein kann, läßt sich unmittelbar einsehen. Man kann nämlich die Nährlösung in gewissen Fällen von der bis zur Maximalpopulation gewachsenen Bakterienkultur abfiltrieren und die gleiche Lösung nach geeigneter Behandlung, wie z. B. Kochen, für eine neue Kultur der gleichen Bakterien verwenden. In solchen Fällen kann also keinesfalls Erschöpfung des Nährbodens verantwortlich gewesen sein. Wieder unter Übergehung aller Einzelheiten bringen wir die folgende schematische Abb. 3 von Hinshelwood. Diese läßt erkennen, daß bei kleinen Nährstoffkonzentrationen diese Erschöpfung für die Begrenzung der Population bestimmend ist, während bei großen Konzentrationen die Bildung toxischer Produkte das Wachstum begrenzt.

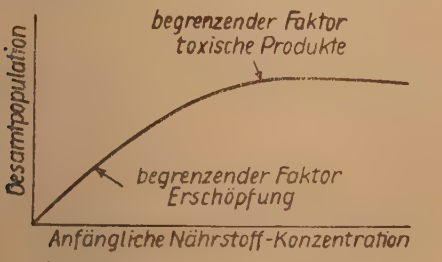



Abb. 3 Population und Nährstoffkonzentration

4. Als wesentliche Leistungen des Enzymmodells bleiben die Anpassungsvorgänge zu besprechen, zunächst die Anpassung an veränderte Nährböden. Wenn in einem bestimmten Medium ein stationärer Zustand in der Enzymbilanz sich eingestellt hat, und man die Zellen nun in ein anderes Medium bringt, so ist zu erwarten, daß sämtliche Partialgeschwindigkeiten der Reaktionen an den einzelnen Enzymen sich ändern werden und sich gegebenenfalls ein neuer stationärer Zustand einstellen wird. Nimmt man etwa an, daß unter veränderten Bedingungen die Konstante für die Reaktion des n-ten Enzyms verkleinert wird, so wird die Wirkung zunächst darin bestehen, daß sie die Menge des (n—1)-ten Enzyms relativ zu der des n-ten zu vergrößert. Dies wird jedoch eine Vergrößerung der Menge des Reaktionsproduktes des (n—1)-ten Enzyms zur Folge haben, das ja seinerseits wieder für die Reaktion des n-ten Enzyms gebraucht wird. Diese Vergrößerung der Konzentration kann wiederum eine Förderung der Reaktion an dem n-ten Enzym bewirken und so zu einer Anpassung führen. Allerdings ist das nicht der einzige Weg.

5. Die Anpassung an die Wirkung von Drogen (insbes. Chemotherapeutika) stellt das interessanteste Anwendungsgebiet für Hinshelwoods Vorstellungen dar.

Die Wirkung von hemmenden Substanzen auf das Bakterienwachstum kann sich spezifisch auf die Latenzperiode, die Phase des logarithmischen Wachstums, auf die Wahrscheinlichkeit der Zellteilung oder auch auf die Maximalpopulation auswirken. Weiter unterscheidet man zwischen bakteriostatischer und bakteriocider Wirkung. Diese Unterscheidung ist für viele praktische Zwecke wichtig, obwohl sie letzten Endes nur eine solche des Grades ist: alle Bakterien sterben schließlich, wenn man sie an der Vermehrung hindert.

Bei der Drogenwirkung sind zwei Faktoren zu erkennen. Die Verteilung der Droge zwischen dem Nährboden und dem Teil der Zelle, in welchem die Wirkung stattfindet, wird von der chemischen Struktur abhängen. So lassen sich eine Reihe wichtiger pharmokologischer Wirkungen deuten.

Dagegen können Unterschiede im Verteilungsverhältnis kaum herangezogen werden zur Deutung der enormen Unterschiede antibakterieller Wirkungen solcher Klassen von Verbindungen, wie Sulfonamide, Akridinderivate, Penicillin u. a. Solche Unterschiede müssen also damit verknüpft sein, daß die Drogen an einer ganz bestimmten Stelle der Reaktionsfolge in der Zelle eingreifen.

Auf der Basis der im Buch dargelegten Vorstellungen wird eine Deutung der Anpassungsvorgänge der Zelle gegeben. Bekanntlich ist eine andersartige Erklärung üblich: man nimmt an, daß Zellen jeden Anpassungsgrades existieren oder durch Zufall entstehen können, und das weitere ein Auslesevorgang ist.

Hier soll zunächst die Hypothese der wahren Anpassung verfolgt werden. Es wird sich zeigen, daß, obwohl es auch Auslesevorgänge geben muß, man wenig gewinnt, wenn man diese Vorgänge als den einzigen, die Anpassung beherrschenden Faktor ansieht.

In Einzelfällen lassen sich ganz spezifische antibakterielle Wirkungen nachweisen: so kann z. B. die Wirkung von Quecksilberverbindungen quantitativ neutralisiert werden durch Verbindungen, welche SH-Gruppen enthalten, was die Folgerung nahelegt, daß die hemmende Wirkung von Quecksilber auf einem Blockieren von Sulfhydryl-Gruppen

beruht. Bekannt ist die Vorstellung, daß die Wirkung der Sulfonamide auf einer Konkurrenz dieser Verbindungen mit p-Aminobenzoesäure im Stoffwechsel der Zellen beruht.

Tatsächlich haben verschiedene Drogen verschiedene relative Einflüsse auf Latenzzeit, Wachstumsgeschwindigkeit usw. Gelegentlich kommt es jedoch vor, daß die Zellen mit ihrer normalen Geschwindigkeit bis zu einer kritischen Konzentration der Drogen wachsen, oberhalb deren sie überhaupt nicht wachsen. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Droge wesentlich nur auf die Latenzzeit wirkt. Bei höheren Konzentrationen wird diese Zeit so lang, daß alle Zellen absterben, bevor sie zu wachsen beginnen. Wenn dagegen das Wachstum überhaupt einsetzt, so erfolgt es mit der normalen Geschwindigkeit.

Interessant sind die Wirkungen auf die Wahrscheinlichkeit der Zellteilung, die wir aber hier übergehen wollen. Einige typische Kurven für Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Drogenkonzentration stellt Hinshelwood zusammen. In manchen Fällen gibt es eine Resistenz bis zu einer gewissen Schwellkonzentration der Droge gefolgt von einem allmählichen oder plötzlichen Abfall.

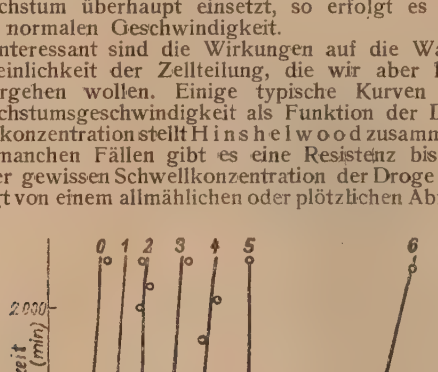



Abb. 4 Latenzzeiten für Stämme von Bact. lactis aerogenes, welche bei verschiedenen Konzentrationen C an Proflavin gewöhnt waren, als Funktion der Proflavinkonzentration. (0 = normale, nicht angepaßte Bakterien mg/L Proflavin angepaßt. 1 bei C = 10, 2 bei C = 22, 3 bei C = 43, 4 bei C = 84, 5 bei C = 112, 6 bei C = 164

Abb. 4 zeigt z. B. die Abhängigkeit der Latenzzeit von der Proflavinkonzentration für Bact. lact. aerog., welches man bei verschiedenen Proflavinkonzentrationen sich hat anpassen lassen. Die Schar der Kurven läßt erkennen, daß jeweils bis zu einem bestimmten Schwellenwert so gut wie kein Effekt vorhanden ist, oberhalb dessen aber die Latenzzeit sehr schnell zu beliebig großen Werten ansteigt. Dies läßt sich auf Grund des Modelles durch ein Eingreifen des Proflavins in die Lieferung eines bestimmten Zwischenproduktes für ein bestimmtes Enzymsystem der Zelle verstehen.

Anpassung bildet sich nur während des wirklichen Wachsens der Bakteriensubstanz aus, eine wesentliche Feststellung. Wenn die Hemmung an einer bestimmten Stelle in der Folge von Enzymprozessen erfolgt, dann werden die Glieder, welche der betroffenen vorausgehen, unbeeinflußt bleiben und mit normaler Geschwindigkeit ablaufen, während die späteren verzögert sein werden, weil die betreffenden Enzyme Mangel an Rohmaterial haben werden. Daher wird die Latenzzeit verlängert und auch die normale Wachstumsgeschwindigkeit affiziert sein. Während der Latenzzeit wird der verzögerte Mechanismus die nötigen Konzentrationen der verschiedenen, für die Zellteilung notwendigen Substanzen aufbauen und schließlich wird das Wachstum beginnen. Bis jetzt ist aber noch keine Anpassung erfolgt. Wenn aber einmal das Wachstum einsetzt, dann werden die Verhältnisse der einzelnen Enzyme in der Zelle sich verändern. Wenn Wachstum einsetzt, wird der nichtgehemmte Teil des Enzymsystems in wesentlich größerer Konzentration als normalerweise vorliegen. Vergrößerte Menge einer Gruppe von Enzymen führt in der Zelle zu einer vergrößerten Konzentration eines Zwischenproduktes, welches von dem ersten im Wachstum gehemmten Enzym benötigt wird. Quantitative Rechnungen zeigen, daß die Enzymbilanz sich so lange ändern kann, bis die vergrößerte Konzentration wieder die normale Wachstumsgeschwindigkeit herstellt. Jetzt sind die Zellen voll angepaßt.

Eine wesentliche Bestätigung der entwickelten Vorstellung darf darin erblickt werden, daß tatsächlich die Stoffwechseleigenschaften angepaßter Bakterien des öfteren verändert sind. So sind bei Sulfopyridin-resistenten Stämmen von Pneumococcus Peroxyde und Dehydrogenase stark zurückgedrängt.

Viel Mühe wurde darauf verwandt, festzustellen, ob bei Sulfonamid-resistenten Bakterien eine erhöhte Produktion des natürlichen Antagonisten, p-Aminobenzoesäure stattfindet. So produziert Sulfonamid-resistenter St. aureus 10—1000 mal mehr p-Aminobenzoesäure als der nicht resistente Elternstamm, während adaptierte Stämme von Pneumococcus und Shigella paradysenteriae keine Zunahme der p-Amino-benzoesäure-Produktion zeigten.

## V.

### Auslese

Wenn in einer Population individueller Zellen $n_A$ vom Typus A und $n_B$ vom Typus B vorhanden sind, so wird das Verhältnis dieser Mengen in einem Medium, in dem beide wachsen, nur dann aufrechterhalten bleiben, wenn beide Wachstumsgeschwindigkeiten die gleichen sind. Ist aber die Wachstumsgeschwindigkeit von A größer als die von B, so wird das Verhältnis $n_B/n_A$ mit der Zeit sich der Null nähern, im allgemeinen sogar sehr schnell. War zu Beginn etwa $n_B$ schon größer als $n_A$, so wird also in kurzer Zeit eine vollständige Änderung des Charakters der Population eingetreten sein.

### Auslesevorgang.

Mit passenden Zusatzhypothesen kann man irgend eine Form der Auslesehypothese fast allen beobachteten Tatsachen anpassen. Aber nach Hinshelwood scheinen diese Hilfsannahmen an Willkürlichkeit und Kompliziertheit derart zuzunehmen, daß man die Hauptthese als unwahrscheinlich ablehnen wird.

Die Wege, auf denen Bakterien Immunität gegen Drogen oder die Fähigkeit zu optimalem Wachstum in einem neuen Medium annehmen könnten, lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

1. Auslese eines Typs, der durch die neue Umgebung begünstigt ist und in der ursprünglichen Population, welche als heterogen angenommen wird, präexistierte.

2. Die spontane Bildung von Varianten bei der Zellteilung und das bevorzugte Wachstum der günstig veranlagten.

3. Direkte Wirkung der neuen Umgebung, in em diese
) alternative Wachstumsarten in Gang setzte,
) die quantitative Zunahme gewisser Teile des Zellmaterials verursacht,
) eine qualitative Modifikation in der Textur und Konfiguration bestimmter Zellteile veranlaßt,
) eine Art der Zellteilung hervorruft, welche das Wachstum in der neuen Umgebung begünstigt.

Die Hypothese der Auslese präexistenter Stämme is einer gemischten Population ist sehr unwahrheinlich. Denn z. B. werden verschiedene Stämme ters in Kulturen beobachtet, welche aus einer nzelnen Zelle gewachsen waren.

Auslese ist ferner als unwahrscheinlich anzuhen, weil Anpassung an eine ungeheuere Vielhl von Bedingungen erfolgen kann. Daher müßte an die Präexistenz einer fast unbegrenzten Zahl on Stämmen postulieren.

Es sind aber auch viele Unwahrscheinlichkeiten it der Annahme spontaner Variationen als Urche der meisten Anpassungsvorgänge verknüpft. ie Anpassung erfolgt so genau den Bedingungen itsprechend, daß große Schwierigkeiten in der nnahme liegen, der einleitende Vorgang sei eine oße Zufallsveränderung. Wenn man Bakterien ch an die Drogenwirkung anpassen läßt, entricht der Grad der Anpassung sehr genau der onzentration der Droge. Diese quantitative jierte Anpassung ist viel einfacher durch eine Verschiebung des Enzymgleichgewichts einzelner Zellen als durch Auslese zu verstehen.

Ein sehr gewichtiger Einwand gegen jede Form reiner Auslesehypothesen folgt aus den Tatsachen der Rückbildung der Anpassung. Drogenresistente Zellen verlieren häufig ihre Resistenz durch Serienkultur in drogenfreiem Medium. Es läßt sich aber gleichzeitig zeigen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der immunisierten Zellen im drogenfreien Medium die gleiche ist, wie die der ursprünglichen, nicht immunisierten Zellen. Es liegt also kein Grund vor, warum Auslese zu einem Überwiegen der nicht immunisierten Zellen führen sollte.

VI.

Naturgemäß kann dieser Bericht nur eine ganz oberflächliche auszugsweise Kenntnis des Hinshelwoodschen Werkes vermitteln. Für Fälle, in denen der Gedankengang nicht zwingend erscheint, ziehe man erst das Originalwerk heran, ehe man Vorstellungen von Hinshelwood ablehnt. Dies gilt besonders für die Frage: Anpassung — Auslese. Hinshelwood ist in seinen Formulierungen äußerst zurückhaltend und vorsichtig und ist sich über die gemachten Vereinfachungen und Schwierigkeiten völlig im Klaren. Umso weniger wird man aber wohl deshalb seine Folgerungen auch dann, wenn sie Gewohntem widersprechen, einfach ablehnen dürfen, ohne zuvor eine gleiche, tiefgehende Analyse wie der Autor durchgeführt zu haben.

# Bücherbesprechungen

**Zwischenmolekulare Kräfte.** (Biophysikalische rbeitstagung 1948 in Mosbach/Baden), Herausgeben von H. Friedrich-Freksa-Tübingen, Rajewsky-Ffm., M. Schön-Mosbach (Verg G. Braun, Karlsruhe 1949), 142 S., mehrere bb., brosch. DM 12,—.

Das vorliegende Buch bringt eines der beiden auptthemen der biophysikalischen Arbeitstagung, e im April 1948 in Mosbach/Baden abgehalten urde. Da die hier behandelten Fragestellungen i biophysikalischen Betrachtungen und der Anase des elementaren Geschehens im lebenden Gebe eine maßgebende Rolle spiele, wurde auf eser Tagung dieses zunächst vielleicht abseitig scheinende Thema behandelt.

Im ersten Kapitel wird die Einteilung der zwihenmolekularen Wechselwirkung an Hand von ispielen betrachtet, wobei der Wasserstoffbrükbindung als einer besonders wichtigen Bingsart ein besonderer Raum gewidmet ist. G. riegleb darf als ein sehr guter Kenner dieses scheinungskomplexes gelten. Immerhin darf berkt werden, daß man in dem an sich sehr umssenden Schrifttumsverzeichnis neben den Ariten um den K. L. Wolfschen Mitarbeiterkreis ch die Ergebnisse z. B. der van Arkelschen hule etc. hätte berücksichtigen sollen.

Eine genauere Analyse, insbesondere von mögchen Resonanzerscheinungen, bei der Wirkung n Dispersionskräften behandelt Th. Förster. an erhält damit Möglichkeiten relativ spezicher Kräfte auf größere Entfernungen. Der chste Vortrag von P. Jordan ist die Erklärung r Existenz von Spezifitätskräften großer Reicheiten im besonderen gewidmet. Die autokatalytische Vermehrung der Viren stellt in dieser Hinsicht Forderungen, die Jordan durch das Auftreten besonders intensiver Resonanzen zu deuten versucht. Im Vortrag K. Wirtz werden Betrachtungen über Zusammenlagerungen durch H-Brükken dargestellt, die zugleich Zusammenhänge zum Fortleitungsmechanismus von Energie beispielsweise in Proteinen ergeben. G. Kortüm betrachtet die Verhältnisse von Ionen- und Dispersionskräften, die zu Farbstoffkomplexen führen, während A. Münster die zwischenmolekularen Kräfte im Zusammenhang mit der statistischen Theorie der hochmolekularen Lösung behandelt. H. Friedrich-Freksa skizziert die Beziehungen zu biochemischen Reaktionen.

Der letzte Vortrag von G. Scheibe enthält Überlegungen über ein neues Eiweißmodell auf Grund moderner Befunde und der bekannten Konstitutionen. Es ist vor allem das Problem der Globular-Eiweiße, was hier völlig neuartige Beleuchtung findet. Es ist zu erwarten, daß dieses Modell in seiner Weiterentwicklung im Gegensatz zu den seinerzeit kühnen und interessanten Versuchen der Aufstellung des Zyclomodelles durch Wrinch uns endlich den Schlüssel für das gerade in der Biophysik so wichtige und außerordentlich differenzierte Verhalten der Eiweiße liefert.

Man bedauert, daß das an sich interessante Büchlein nichts von der sicherlich noch interessanteren Diskussion im relativ eng begrenzten Kreis der anwesenden Spezialisten auf diesem Gebiet bringt. Gerade hierdurch würde sein Wert für diejenigen, die nicht teilnehmen konnten, wesentlich gesteigert. F. H. Müller (Marburg)

**Principles of high-polymer theory and practice.** (Hochpolymere, Grundzüge ihrer Theorie und Praxis). Von A. X. Schmidt und Ch. A. Marlies New-York. XII/743 Seiten mit mehreren Abbildungen. (New York und London 1948, McGraw-Hill. Publishing Co., Ltd.). Preis geb. $ 37/6.

Man kann dieses mit Diagrammen, photographischen und schematischen Abbildungen reich ausgestattete Werk als ein Lehrbuch für den Praktiker ansehen, der ein grundlegendes Verständnis für Aufbau, Eigenschaften und Verarbeitung hochpolymerer Stoffe gewinnen will, von denen im letzten Drittel des Buches eine größere Zahl wichtiger und typischer Vertreter auch im einzelnen genauer besprochen wird. Den Verfassern ist es gelungen, das Gebiet bei immerhin beschränktem Umfange des zwar stattlichen Bandes mit erstaunlicher Vielseitigkeit zu behandeln, hinter der man zunächst Oberflächlichkeit zu suchen geneigt ist. Denn man findet neben der Erörterung der Polymerisationsvorgänge bei einfachen und gemischten Stoffen, neben einer Besprechung der molekularen Kräfte, neben einem Eingehen auf Struktur und Eigenschaften der makromolekularen Stoffe in mechanischer, rheologischer, osmotischer, elektrischer und thermischer Hinsicht auch eine Besprechung ihrer Verarbeitung und Formgebung zu körperlicher Gestalt, ihrer Verwendung und Eignung für Oberflächenbedeckung und für Klebzwecke in weiterem Sinne. Indessen machte die Anwendung generalisierender, doch nicht unerlaubter Vereinfachungen es möglich, die für alle hochpolymeren Stoffe gültigen Prinzipien im Hauptteile allgemein und lehrbuchmäßig darzustellen, wodurch der den einzelnen Stoffen gewidmete Teil entlastet und zugleich die Übersicht und der Eindruck der im Reiche der Hochpolymeren bestehenden Gemeinsamkeit bedeutend erhöht wird. Und so ist ein Buch entstanden, das mannigfache Belehrung zu bieten vermag, ohne besondere Ansprüche an die physikalische und mathematische Vorbildung des Lesers zu stellen.

L. Hock (Marburg)

**Mechanik der deformierbaren Medien.** Von A. Sommerfeld-München, 2. neubearb. Aufl. XII/371 Seiten, 74 Abb. (Leipzig 1949, Akademische Verlagsges. Geest & Portig), Preis brosch. DM 14,—.

Auch in diesem zweiten Band zeigt sich die universelle Beherrschung des Stoffes und das große didaktische Können des Verfassers. In die notwendigen mathematischen Werkzeuge, in die Vektoranalysis und Algebra wird kurz eingeführt.

Im zweiten und dritten Kapitel, in dem die Statik und Dynamik der deformierbaren Medien behandelt ist, findet man die Einführung der Grundbegriffe, der Elastizität und Kompressibilität, der Reibung im inkompressiblen Fall und die Ableitung der Eulerschen Gleichung. Ein besonderes Kapitel ist der Theorie der Wirbel gewidmet, ein weiteres der Theorie der Wellen. Es folgen die Strömungen bei gegebener Berandung und im siebenten Kapitel u. a. eine ausführliche Behandlung des Turbulenzproblems unter Einbeziehung neuester, noch unpublizierter Arbeiten von Weizsäcker und W. Heisenberg. Das letzte Kapitel ist der Elastizität im allgemeinen gewidmet.

Damit umfaßt es die gesamten Grundlagen der Mechanik der deformierbaren Medien, in der üblichen Betrachtungsweise der Physik. Eigentlich sollten in den Problemkreis des Buches aber noch weitere Dinge einbezogen sein, Dinge, die immer hin schon berührt werden, z. B. im § 39, der di Elastizitäts-, Proportionalitäts- und Streckgrenze Festigkeit und Plastizität behandelt. Den vo Maxwell aufgezeigten Zusammenhang zwische Viskosität und Elastizität über die Zeitkonstant findet man nicht. Er führt unmittelbar zur mecha nischen Relaxation und zum dynamischen E Modul. Zweifellos hat dies seinen Grund darin daß im Rahmen des vorliegenden Buches es un möglich wäre, neben den, sagen wir, klassische Grundlagen und den Wellen- und Strömungsvor gängen auch noch dieses anomale mechanisch Verhalten von deformierbaren Körpern zu behan deln. Immerhin zeigt ein Buch wie das von T Alfrey über das mechanische Verhalten vo Hochpolymeren, bei denen diese Erscheinunge besonders deutlich auftreten, daß eine exakte un weitgehend mathematische Fassung sich auch hie schon anbahnt. Vielleicht aber würde man dank bar sein, wenn in Zukunft auf diese Seite de Mechanik deformierbarer Medien etwas mehr hin gewiesen werden könnte.

Die Übungsaufgaben mit der Anleitung zur Lö sung ergänzen, wie im 1. Bd., durch anschaulich Beispiele über die im Text besprochenen hinau das Gebrachte.

Die Mechanik deformierbarer Medien hat nac dem heutigen Stand der Erkenntnis einen Um fang, der den Inhalt einer Vorlesung für ein Se mester wesentlich überschreiten würde.

Somit darf man sagen, daß vom Standpunkt de Physikers aus auch in diesem Band die didaktisc geschickteste Wahl und Anordnung getroffe wurde, wenngleich die heute insgesamt vorhan denen exakten Erkenntnisse in einigen Richtunge weiterreichen. Die Betonung dieser letzten Ta sache durch den Referenten erfolgt eigentlich nur, weil außer dem Buch von Alfrey z. B über die gesamten neueren Fragen des Fließen und der Viskositätsanomalien bisher keine so übe legene und ausgezeichnete Darstellung vorlieg wie sie das Werk des Verfassers für das allge meine Verhalten darstellt.

F. H. Müller (Marburg)

**Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrume in Biologie und Medizin.** Von H. Pfeiffe Bremen, (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschwei 1949). (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwis senschaft, Heft 8), VIII/94 S., 31 Abb. 3 Tab. i Text u. 12 Zahlentafeln, geh. DM 8,50.

Ziel des Verf. war, „Biologen beliebiger Fach richtung" einen „schnellen Überblick" über d quantitativen Verfahren auf dem Gebiete d Polarisationsmikroskopie zu geben. Die Polar sationsoptik von Zellen und Geweben ist viel ve wickelter als die der Kristalle, weil sie kein ei heitliches Phaenomen darstellt, sondern Antei ganz verschiedener Art (wie Form-, Eigen-, Spa nungsdoppelbrechung) enthält, deren Zusamme wirken am jeweiligen Objekt — das sich oft no dazu aus Bauelementen verschiedener chemisch Beschaffenheit zusammensetzt — ermittelt werd muß. Dazu sind auch Messungen z. B. v Gangunterschieden nötig. Die hierfür erforde lichen Instrumente und Verfahren schildert Ve in seinem Buch. Dieses ist viel zu gedrängt g schrieben, als daß es von Anfängern (u dazu gehören auch Biologen beliebiger Fac richtung!) mit Nutzen gebraucht werden könn diese würden auch durch die zahlreichen Forme eher abgeschreckt als angezogen. Aber auch d

ortgeschrittene wird an manchen Stellen Schwierigeiten haben, etwa eine Erklärung des Prinzips er Kompensatoren nach Sénarmont und nach race vermissen, das keineswegs leicht durchchaubar ist. Ein Buch, das sich an Biologen und lediziner wendet, sollte nicht im Stil des Phykers abgefaßt, sondern anschaulich und auf die raxis zugeschnitten sein. So dürften wohl diejenigen Leser den größten Nutzen aus dem vorgenden Werkchen ziehen, die bereits auf dieem Gebiete gearbeitet haben und daher auch icht durch mancherlei kleine Unebenheiten im ext gestört werden. Auch ist nicht zu vergessen, aß es nur wenige biologische Objekte gibt, an enen die höchst verfeinerten Meßverfahren it reproduzierbarem Erfolg betätigt werden können.

W. J. Schmidt (Gießen)

**Die Ausgestaltung der Organismen — ein chemisches Problem.** Von Kurt Noack-Berlin. Deutsche Akad. d. Wiss. Berlin, Vortr. u. Schrift., ..30). 38 S., 11 Abb. (Berlin 1949, Akademie-Verlag). reis brosch. DM 2,50.

An vielen Beispielen der pflanzlichen und tierichen Größenentwicklung, Organausbildung und eschlechtsdifferenzierung, Kernteilung und bei flanzen Zellstreckung wird der Auftrieb der neuen ormonphysiologie von der präparativ-chemischen Seite her behandelt. Verständlicherweise önnen dabei den Kolloidchemiker angehende Fraen außer bei Bereitung mancher Versuchslösungen, ei gewissen Oxydo-Reduktionspotentialen oder estimmten Molekelgrößen nicht besprochen werden. Als Anregung zu eignem Durchdenken mag er der bis zu jüngsten Forschungen vordringende ortrag wegen Vollständigkeit des Berichts und lüssigkeit der Sprache empfohlen werden.

Pfeiffer (Bremen)

**Untersuchungen zur Zerstäubungstrocknung.** Von . Edeling. Theorie und Anwendung der Zerstäubung in Trockenapparaten. (Beihefte zur „Angewandten Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik". Nr. 57). 56 Seiten mit 55 Abb. (Weinheim-ergstr. 1949, Verlag Chemie, G. m. b. H.). Preis art. DM 6,—.

Die Zerstäubungstrocknung hat sich in der Techk wegen der wertvollen Eigenschaften der nach esen Verfahren erhaltenen Pulver mehr und ehr eingeführt. Es ist deshalb dankenswert, daß r Verfasser in einer kurzen gedrängten Übericht sich mit den verschiedenen Problemen dieses rocknungsverfahrens befaßt, und zwar sowohl mit r Zerstäubung als solcher, wie mit der Zerstäubungsdüse und dem eigentlichen Trocknungsorgang. Bei photographischem Verfolg der Tropnbildung, insbesondere der Ermittlung der Nebelinheit in Abhängigkeit von Luftdruck und Flüssigitsmenge konnte der Verfasser einen meßbaren nfluß von Zähigkeit und Oberflächenspannung rschiedener Flüssigkeiten nicht beobachten. Die zeigten Nebelanalysen können daher nur als ispiele gewertet werden, ohne Anspruch zu erben, über den Einfluß dieser Faktoren etwas aktes auszusagen. Die Überlegungen des Verssers führten zur Konstruktion einer Zerstäungsdüse, die gute Ergebnisse auch bei zähen d stark verkrustenden Extrakten zeigte. Für n Trocknungsvorgang des Nebels sind die rocknungszeiten und Trocknungswege von bemmmendem Einfluß. Es werden daher Vorhläge zur Berechnung dieser Größen gemacht.

Für eine kurze Orientierung über das Zerstäubungsverfahren ist die kleine Broschüre nützlich, für ein genaueres Studium muß auf weitere Spezialliteratur verwiesen werden.

H. Erbring (Köln)

**Die Proteine im Werdegang des Bieres.** Von H. Luers-Oberhof/Rottach-Egern. (Bd. 9 der Reihe „Angewandte Brauwissenschaft". Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Bierbrauerei). 256 S. (Nürnberg 1949, Verlag Hans Carl). Preis brosch. DM 11,50.

Der bekannte Verf. teilt das Buch in zwei Abschnitte ein: Allgemeines über Proteine und die Proteine im Werdegang des Bieres. Die Unterabschnitte sind wie folgt überschrieben: I. A. Eigenschaften und Beschreibung der Proteine, B. Die Hydrolyse der Proteine, C. Konstitution der Proteine, D. Proteine als hochmolekulare Stoffe, E. Proteine als Kolloidelektrolyte, F. Einteilung der Proteine, Literatur zum allgemeinen Teil; II. A. Rohmaterialien, B. Mälzerei, C. Sudhaus, D. Die Gärung, E. Das fertige Bier, Anhang: Proteine und Stickstoffverbindungen der Hefe. Literaturverzeichnis, Sachverzeichnis.

Um dem Brauerei- und Gärungschemiker nicht nur Einzelergebnisse der Eiweißforshung aus der Bierbereitung zu übermitteln, ist dem Buch der allgemeine Teil vorangestellt, aus dem jeder, der sich mit Eiweißchemie befassen will, alles z. Zt. Erforschte erfahren kann. Als Träger des Lebens wird das Eiweiß in seiner Bedeutung für die Enzyme, für die einzelne Zelle, für die Gene als Träger der Erbfaktoren in den Chromosomen und für die Virusarten herausgestellt. Über Eigenschaften, Zusammensetzung, Reaktionen und Denaturierung wird ebenso berichtet wie über die Hydrolyse, die Trennung und den Nachweis der Aminosäuren. Der Aufbau aus den Aminosäuren zu Peptiden und Eiweiß wird auf Grund der neuesten Forschungsergebnisse in den nächsten Abschnitten behandelt. Unter bekannten Forschern werden u. a. erwähnt außer E. Fischer und E. Abderhalden, Waldschmidt-Leitz, Felix, S. P. L. Sörensen, Staudinger, Loeb, Svedberg und P. Jordan. Ein besonderes Kapitel ist den Proteinen als Kolloidelektrolyten gewidmet. Bei der Einteilung der Proteine ist man über die schon lange bekannte Aufteilung nach Löslichkeit und Fällbarkeit noch nicht hinausgekommen.

Der Hauptteil des Buches, der sich mit den Proteinen im Werdegang des Bieres befaßt, beginnt mit den Rohstoffen Gerste und Hopfen. Die Wechselwirkung zwischen den Enzymen der Gerste und ihren Eiweißkörpern, der Einfluß der Temperatur und des $p_H$-Wertes werden eingehend gewürdigt. Die Sorteneigentümlichkeiten, die Bodenbeschaffenheit, die Düngung und schließlich die Witterung sind alles Einflüsse, die sich auf die Beschaffenheit des Eiweißes und damit auf die des fertigen Bieres auswirken. Es ist nicht so, wie man gemeinhin annehmen müßte, daß das Bier nur ein Produkt aus vergorener Stärke darstellt. Gerade die Eiweißkörper geben ihm besondere Eigenschaften. Für die Beurteilung richtiger Mälzung, des Darrens und Maischprozesses dienen immer wieder die Veränderungen des gesamtlöslichen, koagulierbaren und formoltitrierbaren Stickstoffes. Der Einfluß des Hopfens auf die Würze und deren Eiweißkörper ist für die Beschaffenheit eines guten Bieres entscheidend. Der Kolloidchemiker wird sich besonders für die Kältetrübung und die Oxydationstrübung von nicht koaguliler-

barem Eiweiß im Bier interessieren. Eine ganz besondere Rolle bildet eine gute Schaumbildung, bei der die Gerste- und Hopfenbestandteile durch ihre Eiweißkörper und deren Abbauprodukte sowie Gerbstoffe als oberflächenaktive Kolloide in Frage kommen. Da viele kolloidchemische Probleme erörtert werden, ist das vorzüglich geschriebene Buch nicht nur dem Brauereifachmann und dem Lebensmittelchemiker zu empfehlen, sondern es gibt auch dem Kolloidchemiker mancherlei Anregung.

Bei aller Würdigung seien trotzdem für eine Neuauflage einige Wünsche vorgebracht. Die Wahl eines besseren Papieres möge angeregt werden, und die sehr zahlreichen, zum Teil sinnentstelle den Druckfehler, die aber der fachliche Lese leicht richtig stellen kann, möchten vermiede werden. Das Fehlen der Seitenzahlen bei der I haltsübersicht wird als Mangel empfunden. D Sachverzeichnis könnte noch ausführlicher g staltet werden. — Unter den Farbreaktionen (S. könnte noch die Reaktion nach Sakaguchi au genommen werden. Die neueren Arbeiten d Amerikaner u. a. Gordon und Consden, sow die der Schule Diemair zur Ermittlung d Aminosäuren fanden keine Erwähnung. Vielleic lassen sich auch diese in einer Neuauflage berüc sichtigen. B. Roßmann (Wiesbaden)

# Referate

## I. Grenzschichtforschung

Ries, H. E., Johnson, M. F. L. und Melik, J. S., **Untersuchungen der Adsorptions-Desorptionsisothermen von Katalysatoren III. Adsorption von Stickstoff und Stearinsäure an zusammengesetzten Katalysatoren und deren Komponenten.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 638, 1949).

An Kobalt-Katalysatoren, wurden für sich allein, oder auf Kieselgur, Titanoxyd, Silikagel oder Aluminat aufgezogen, Adsorptions- sowie Desorptionsisothermen von Stickstoff bei erniedrigten Temperaturen und von Stearinsäure aus benzolischer Lösung aufgenommen und aus diesen Messungen die innere Oberfläche unter Annahme einer monomolekularen Bedeckung errechnet. Für Trägermaterialien mit Porenstruktur, wie z. B. Kieselgur, Silikagel wurden bei Stickstoff erheblich größere innere Oberflächen gefunden als bei Stearinsäure. Verff. deuten diesen Befund mit der Annahme, daß die Stearinsäure infolge ihrer sperrigen Struktur nicht die teilweise sehr feinen und gewundenen Poren auszufüllen in der Lage ist. Zum Vergleich wurden einige elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselguren mit relativ feinem Porenbau sowie auch magnetische und Röntgen-Untersuchungen herangezogen. Demgegenüber hat der reine Katalysator eine sehr feine aber nicht porige Struktur mit einer Gesamtoberfläche von 85—90 $m^2/g$, die auf Kieselgel aufgezogen bis auf 480 $m^2/g$ ansteigen kann.

K. Hoffmann (Frankfurt a.M.-Höchst)

Pierce, C., Wiley, J. W. und Smith, R. N., **Kapillarität und Oberflächengröße von Aktivkohle.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 669, 1949).

Als Versuchsmaterial benutzen Verff. hochgereinigten Graphit und Aktivkohle, die durch Erhitzen von Polyvinylchlorid-Walzmaterial auf 600 Grad hergestellt wurde, und die für einen Teil der Versuche durch Behandeln mit Wasserdampf zusätzlich aktiviert wurde. An den Proben wurden Adsorptionsisothermen bei $0^0$ und $-78^0$ von Wasser, Chloräthyl, Tetrachlorkohlenstoff und Ammoniak aufgenommen und die pro Gramm absorbierte Menge gegen den relativen Dampfdruck aufgetragen. Für die hochaktivierten Kohlen erfolgt angenäherte Sättigung schon bei sehr geringen Relativdrucken, während für Graphit sowie für die Adsorption von Wasser die Kurven noch bis nahe dem Sättigungsdruck ansteigen.

Aus diesem Verhalten schließen Verff., daß Aktivkohlen eine sehr ausgeprägte Kapillarstruktur aufweisen, mit Porendurchmessern von im Mitt nur einigen Moleküldurchmessern, in denen b der Adsorption Kapillarkondensation einsetzt, w bei diese noch in Schichtdicken von 10—20 Ator dicken erfolgt. Aus diesem Grunde würden au bei Annahme einer monomolekularen Schicht d inneren Oberflächen als viel zu hoch berechne Um die hohe Geschwindigkeit der Adsorption erklären, wird angenommen, daß die adsorbiert Moleküle längs der Oberfläche an bereits konde sierter Phase wandern können. Dagegen soll Wasser eine solche Oberflächenwanderung nic stattfinden.

K. Hoffmann (Frankfurt a.M.-Höchst)

Garnet, W. E. Gray, T. J. und Stone S.-Bristol, **Die Reduktion dünner Kupferoxydfilm** (Bull. Soc. chim. France **1949**, 177).

Durch mikroskopische Untersuchungen, dur Leitfähigkeitsmessungen und durch kalorimetrisc Bestimmung der Adsorptionswärmen werden Veränderungen ermittelt, die eine mit $O_2$ aktivie Cu-Oberfläche bei der Behandlung mit $H_2$, C $CO_2$ erleidet. Dabei wird gezeigt, daß der Sau stoff von der aktivierten Oberfläche in einer se beweglichen Form gebunden wird. Er ist bei 2 leicht durch Abpumpen zu entfernen; die Adsor tionswärme beträgt nur 35 Kal/mol. Die Sau stoffadsorption erhöht aber die Semileitfähigk sehr stark. Durch die Adsorption von CO bil sich mit den Bestandteilen der Oberfläche ein stabiles $CO_3$"-Ion, das bei seiner thermischen D soziation die aktiven Zentren der Oberfläche z stört. Über den Mechanismus der Adsorption u Desorption werden im Hinblick auf die strukt relle Beschaffenheit der aktivierten Cu-Oberfläc theoretische Betrachtungen angestellt.

E. Gruner (Clausthal)

Hoar, T. P.-Cambridge, **Zerstörung und W derherstellung von Oxydfilmen auf Eisen.** (Tra Faraday Soc. **45**, 683, 1949).

In einer früheren Arbeit (Trans. Faraday S **33**, 1152, 1937) stellte Verf. fest, daß der Kor sion von Zinn eine Filmbildung als primärer V gang vorangeht, die auf Grund der stromliefe den Vorgänge in der Zelle

$O_2$ an der Oxydfilm-Oberfl. | Elektrolyt | Sn Grunde der Filmporen

bei etwa $p_H$ 7 stattfindet, indem $OH'$-Ionen der Filmoberfläche und hydratisierte $Sn^{\cdot\cdot}$- bz $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen innerhalb der Poren entstehen u unter Hydroxydbildung miteinander reagieren. D

durch das Abfangen der OH'-Ionen bedingte Ansteigen der Acidität der Lösung bedingt den nun eintretenden Zerstörungsvorgang des Filmes und damit den Beginn der Korrosion. Diese am Zinn gewonnenen Erkenntnisse werden in der vorliegenden Arbeit auf Fe übertragen, und es wird mittels Potentialmessungen (nach der „Tropfenmethode") innerhalb 24 Std. die Korrosion durch $Cl'$- oder $ClO_4'$-Ionen bei Gegenwart der Inhibitoren $OH'$-, $CO_3''$-, $NO_2'$-, $CrO_4''$-Ion verfolgt. Sind diese Inhibitorionen in genügender Menge in den Poren vorhanden, so überwiegt die Filmbildung gegenüber der korrodierenden Wirkung. Durch das Absinken des $p_H$-Wertes bilden sich unterhalb des Filmes lösliche Korrosionsprodukte, so daß der Film „zusammenbricht". Die korrosiven Anionen werden infolgedessen besser durch ihre Fähigkeit, den Film zu zerstören, charakterisiert als durch ihre Fähigkeit, den Film zu durchdringen.

E. Gruner (Clausthal)

Huber, M. K.-Bern, **Struktur und Wachstum von anodischen Überzügen auf Aluminium und Zink.** (Bull. Soc. chim. France **1949**, 183).

In gewissen Elektrolyten, z. B. bei Al in Borat- oder Citratlösungen, bei Zn in Borat- oder Carbonatlösungen von bestimmter Alkalität bilden sich bei der anodischen Behandlung Oxydationsschichten, die den Stromdurchgang fast vollkommen unterbrechen. In anderen Elektrolyten, bei Al in Schwefelsäure oder Oxalsäure, bei Zn in Sodalösung, bilden sich poröse Schichten, die noch einen gewissen Stromdurchgang gestatten. Dabei sind Bildung und optische Eigenschaften (Doppelbrechung) der Oxydationsschichten von der kristallographischen Orientierung der Kristallite der Metallunterlage abhängig. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen ergibt sich, daß bereits die erste intermediäre Niederschlagsbildung auf dem Metall orientiert ist, und daß die Poren auf gleicherweise orientierte elektrische Durchbrüche zurückzuführen sind. Hierüber und über das Wachstum der Schichten werden theoretische Betrachtungen angestellt.

E. Gruner (Clausthal)

Laidler, M. K. J.-Washington, **Das kinetische Adsorptionsgesetz im besonderen Falle der Oberflächendurchdringung.** (Bull. Soc. chim. France **1949**, 171).

Die Arbeit stellt eine mathematische Behandlung der Sorption eines Gases durch einen festen Körper dar. Im Falle einer stattfindenden Oberflächendurchdringung ist die Geschwindigkeit des Vorganges von der zweier Prozesse abhängig: der aktivierten Adsorption und der Diffusion. Die theoretischen Betrachtungen werden auf die Sorption von Wasserstoff durch Metalle und auf die Oxydfilm-Bildung angewandt.

E. Gruner (Clausthal)

Babbitt, J. D.-Ottawa. **Beobachtungen über die Adsorption von Wasserdampf an Weizen.** (Canad. J. Res. F. **27**, 55, 1949).

Mittels der McBainschen Sorptionswaage wird die Adsorption und Desorption von Wasserdampf an Weizenkörner ermittelt, indem die Körner, in einer Vakuumapparatur an einer Quarzspirale aufgehängt, in den Dampfraum über einer gesättigten Salzlösung gebracht wurden. Die Kurven, die sich aus der Gegenüberstellung von relativer Feuchtigkeit im Dampfraum und der adsorbierten prozentualen Feuchtigkeit ergaben, zeigen bei Weizenmehl bei 25° stärkere Adsorption als bei den Körnern, dagegen ist die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionskurve bei Mehl schwächer als bei den Körnern. Von wirtschaftlicher Bedeutung ist die Kenntnis des Adsorptionsverhaltens beim Lagern des Weizens in der Masse. Es ergibt sich, daß mit zunehmender Tiefe die $H_2O$-Aufnahme der Körner einer Weizenmasse abnimmt, daß also das Gleichgewicht hier viel langsamer erreicht wird als an der Oberfläche der Masse. Die Zeit, die notwendig ist, damit der Wasserdampf das einzelne Korn von der Oberfläche aus nach innen zu durchdringen kann, beträgt nur einen Bruchteil der Zeit, die der Wasserdampf braucht, um von der Oberfläche der Masse in deren Inneres einzudringen. — Die Theorie der Diffusion wird rechnerisch abgehandelt.

E. Gruner (Clausthal)

C. E. Richards und R. L. Bull, **Adhäsion von Polythenen zu Metall.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 19, 1949).

Die weitgehende Verwendung von Polythen-(Polyäthylen)-armierten Kabeln gab Anlaß, die Adhäsion von Metall, insbesondere Blei zu Polythen näher zu untersuchen. Es stellte sich heraus, daß reines Polythen zufolge seiner chemischen Stabilität und Unlöslichkeit keine ausreichende Adhäsion aufweist. Dieselbe konnte aber stark verbessert werden durch Verwendung von Mischpolymerisaten mit Polyisobuthylen, sowie auch spezieller Polyisobuthylenfolien, die getränkt in Styrol oder Xylol, als Adhäsionsvermittler zwischen Metall und Polythen dienten. Verf. erhielten so Reißfestigkeiten der Metall-Polythenverbindungen bis zu 40 kg/cm², je nach Vorbehandlungsweise, Temperatur usw., wie an Hand einer Reihe von Versuchen nachgewiesen wird. Weiterhin wurden eine Anzahl von Versuchen durchgeführt, Kabelverbindungen von Blei auf Polythen durch Vergießen mit geschmolzenem Polythen durchzuführen. Hierbei ist vor allem eine geeignete Vorbehandlung der Bleioberfläche notwendig, wovon sich anodische Oxydation, Aufrauhen mit einer groben Feile oder mit Sandstrahlen als am günstigsten erwiesen haben. Hier konnten Zerreißfestigkeiten der Polythen-Bleiverbindung bis über 100 kg/cm² erreicht werden. Auch die anderen maßgebenden Größen, wie Druckfestigkeit, Ermüdung usw. waren voll befriedigend, wobei meistens das Metall oder das Polythen eher versagte, als die Verbindung.

K. Hoffmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Harris, B. L. u. P. H. Emmett, **Adsorptions-Studien. Physikalische Adsorption von Stickstoff, Toluol, Benzol, Aethyljodid, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Schwefelkohlenstoff und Pentan an verschiedenen porösen und nicht porösen Adsorbentien.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 811, 1949).

Die Untersuchungen wurden an folgenden Adsorptionsmitteln ausgeführt: Pyrexglaskugeln, gepulvertem Pyrexglas, porösem Glas, reduzierten Ammoniakkatalysatoren aus Eisen, und Silber, an denen Untersuchungen mit einem bis allen der im Titel erwähnten Adsorptiva durchgeführt wurden. Die Oberflächengröße der Adsorptionsmittel wurde zunächst mittels Stickstoff durch Bestimmung des Punktes der monomolekularen Bedeckung ermittelt, und diese innere Oberflächen dann mit den Messungen bei den anderen Gasen verglichen, die dabei durchwegs unter den Stickstoff-Werten

gefunden wurden. Die Auswertung der verschiedenen Adsorptionsisothermen erfolgte sowohl in Hinblick auf die Harkins-Jura und die Brunauer-Emmet-Teller Beziehungen, wobei in letzterer eine mehrmolekulare Bedeckung angenommen wird. Es wurde gefunden, daß in allen Fällen, mit Ausnahme der Messungen an Stickstoff, beträchtliche Abweichungen von den berechneten Adsorptionsisothermen auftraten.

K. Hoffmann (Frankfurt a.M.-Höchst)

Lomas, H., **Oberflächenaktive Stoffe in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 37, 1949).

Verfasser gibt einen gedrängten Überblick über den Einfluß oberflächenaktiver Zusätze auf das Verhalten von Suspensionen, wobei vor allem auf die physikalisch-chemischen Erscheinungsformen — Ober- und Grenzflächenspannungen, Fließverhalten, Dispersitätsgrad usw. — eingegangen wird. Es wird die Wirksamkeit einiger Klassen von Substanzen — wie Seifen, Fettalkoholsulfonate, Sulfonate mit aromatischem und aliphatischem Rest, kationenaktive Stoffe u. a. etwas ausführlicher gestreift. In einem weiteren Kapitel werden auch die Untersuchungsmethoden für Dispersionen betrachtet, und schließlich deren Stabilitätsverhältnisse an Hand der bekannten verschiedenen Typen von Potential-Abstandsfunktionen diskutiert.

K. Hoffmann (Frankfurt a.M.-Höchst)

Taylor, R. J., **Die Aktivierung von Aluminiumoxydhydraten.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 23, 1949).

Verf. berichtet über eine Untersuchung, bei der Aluminiumtrihydrat durch eine geeignete Wärmebehandlung in aktives Aluminiumoxyd überführt wird, wobei durch Wahl der Temperatur und Dauer die Aktivität entscheidend beeinflußt werden kann. Das Aluminiumoxyd besitzt eine besonders starke Adsorptionsfähigkeit nach Erhitzung auf 400—600 Grad, während bei weiterer Steigerung der Temp. es in seiner Aktivität nachläßt. Es wird dabei gezeigt, daß das Gesamtvolumen des ursprünglichen Hydrates weitgehend erhalten bleibt, wobei der Gewichtsverlust durch Entstehung innerer Oberflächen usw. ausgeglichen wird. Als praktisches Ergebnis ergibt sich die Möglichkeit, stabile aktive Al-Oxyde mit vorher bestimmbaren Adsorptionseigenschaften zu erhalten. Zum Schluß wird noch eine tabellarische Zusammenstellung einer genauen röntgenographischen Vermessung der Intensität der hauptsächlichsten Reflexionen des Tri- und des Monohydrates, sowie des Al-Oxydes mit einer hochauflösenden Debye-Scherrer Kamera mit Fokussierung gegeben.

K. Hoffmann (Frankfurt a.M.-Höchst)

## II. Film- und Fadenforschung

Signer, R. und M. Roth-Bern, **Ein einfaches Verfahren zur Messung der Wasserverdunstung durch Schichten verschiedener Textilien.** (Makromol. Chem. **3**, 281, 1949).

Die üblichen Methoden zur Bestimmung des Wasserdurchdringungs- bzw. Wasseraufnahme-Vermögens von Textilien gestatten nicht immer die unmittelbaren Sinneseindrücke, wie z. B. das Kältegefühl beim Tragen von Unterwäsche aus gewissen Faserarten, einwandfrei zu erklären. Verf. versuchen daher mittels einer einfachen neuen Methode vor allem die Geschwindigkeit des Feuchtigkeitsdurchtritts durch Textilien zu ermitteln. Zu diesem Zweck werden gleichmäßig dicht zusammengeballte Fasermengen in Reagenzgläser so eingebracht, daß sie mit dem am Boden befindlichen Wasser in direkter Berührung stehen (ohne daß die Fasern dabei aus dem Reagenzglas oben herausragen). Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Wasserabgabe gerade bei den Kunstfasern aus regenerierter Zellulose besonders groß, jedoch aber auch bei Glasfasern auffallend hoch ist. Dies wird so erklärt, daß für die Geschwindigkeit der Wasserabgabe maßgebend ist der Vorgang der Wasserweiterleitung in dem aus den Fasern gebildeten „Docht", welche um so größer ist, je größer das Quellungsvermögen der Faser ist. Diese Vorstellung wird durch Versuche mit absichtlich in dem „Docht" angebrachten Zwischenräumen gestützt. Bei Glasfasern wird das fehlende Quellungsvermögen durch die Fähigkeit ersetzt, eine Wasserhaut oberflächlich festzuhalten.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Alexander, P. und R. F. Hudson, **Die Kinetik der heterogenen Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Wolle.** (J. physic. colloid Chem. **53**, 733, 1949).

In wäßrigen Lösungen von Kaliumpermanganat, welche Wolle im Verhältnis 1:150 suspendiert enthalten, erfolgt bei niedrigen Permanganatkonzentrationen bis zu 0,5% die zeitliche Abnahme des Permanganats infolge Reaktion mit Wolle nach einer Reaktion erster Ordnung, wobei (bei geringer Wollmenge) die Reaktionskonstante etwa mit dem Quadrat der Permanganat-Anfangskonzentration zunimmt, bei höheren Permanganat-Konzentrationen jedoch mit einer niedrigeren Potenz, weil die oberflächliche Bedeckung der Fasern mit Mangandioxyd reaktionshemmend wirkt. Rühren beschleunigt in saurer Lösung die Reaktion, besonders wenn die Wolle mitbewegt wird. In alkalischer Lösung ist dagegen Rühren ohne Einfluß. Die Aktivierungsenergie (im sauren Gebiet) errechnet sich unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung zu ca. 8000 cal. Bei niedrigen Permanganatkonzentrationen ist die Geschwindigkeitskonstante der Menge bzw. der Oberfläche der Wolle proportional, bei höheren Konzentrationen deren Quadrat. Die Menge des auf der Wollfaser abgelagerten Mangandioxyds ist proportional dem Quadrat der Permanganatkonzentration. Aus dem Verhalten der Wolle nach Entfernung des auf ihr abgelagerten Mangandioxyds ziehen für saure Lösungen die Verff. den Schluß, daß ohne Mangandioxydablagerung die Reaktion einheitlich nach der nullten Ordnung fortschreiten würde, d. h., daß kein chemischer Prozeß, sondern der Diffusionsvorgang an sich geschwindigkeitsbestimmend wäre. Auf partiell desaminierter Wolle bildet sich weniger Mangandioxyd, während eine Aufspaltung der Disulfidbrücken nach Speakman und Neish praktisch ohne Einfluß ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

## III. Kolloidforschung

Wiegand, Chr. und E. Markel-Wuppertal-Elberfeld, **Flüssige Kristalle und ebener Molekülbau.** (Z. Naturforsch. **3b**, 313, 1949).

D. Vorländers Annahme eines geradlinigen und gestreckten Baues genügt in den angeführten Beispielen nicht für das Auftreten der flüssig-kristallinen Phase; die Beispiele machen einen vorwiegend ebenen Bau als weitere Vorbedingung wahrscheinlich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Alfrey, jr. und C. W. Rodewald-Brooklyn, N.Y. und St. Louis Mo., **Eine Experimentalstudie über die Thixotropie von Bentonit-Suspensionen.** (J. Colloid. Sci. **4**, 283, 1949).

Nach einer Besprechung der Methoden zur Ermittelung rheologischer Eigenschaften thixotroper Suspensionen werden Versuche zur Charakterisierung der Thixotropie von Bentonit-Suspensionen (Volclay Micron-Bentonit) mit dem Thixometer nach Pryce-Jones (Oil and Colour Chemists Assoc. 17 (1936), 305—375) mitgeteilt. Durch genaue Bestimmung der anfänglichen Erstarrungsgeschwindigkeit ist es möglich, die Fließkurve einer Suspension bei gegebenem Gelierungszustand zu bestimmen, was praktisch alle Unzuverlässigkeiten ausschließt, die durch Strukturveränderungen während der Messung entstehen können. Bentonit-Suspensionen erweisen sich sofort nach der Durchrührung als Newtonsche Flüssigkeitstypen. Mit der Verfestigung tritt eine Verringerung der Neigung der Fließkurve ein. Die mechanisch reversible Verfestigung wird überlagert von einem mechanisch irreversiblen Verdichtungsprozeß, der auf Alterungsvorgänge zurückgeführt wird, die von der Temperatur abhängig sind. Spuren von Dioxan vermindern sehr auffällig die Verfestigungsfähigkeit.

E. Gruner (Clausthal)

Cooke, St. R. B. und M. Digre-Minneapolis, Minn., **Studien über die Aktivierung von Quarz mit Calciumion.** (Mining Engin. **1**, 1949, Mining Transactions **184**, 299).

Im $p_H$-Bereich von 9,5—12,5 mit Maximum bei $p_H$ 11,5 vermag $Ca^{++}$-Ion Quarz für die Flotation mit anionischen Sammlern zu aktivieren. In der vorliegenden Arbeit wird die Aktivierung mit 3 Methoden verfolgt: 1. Analytische Methode: Bestimmung der $Ca^{++}$-Adsorption durch Ermittlung der Konzentrationsänderung der Lösung, 2. Kontaktwinkel-Methode: Bestimmung des Kontaktwinkels bei Anlagerung einer Luftblase an poliertem Quarz, der in eine Lösung von $CaCl_2$, NaOH und Na-Oleat eingetaucht ist, 3. „Bubble pick-up"-Methode: Ermittlung der Bedingungen, unter denen eine Luftblase ein in einer Lösung suspendiertes Quarzteilchen „aufnimmt". Da aber auch $H^+$- und $Na^+$-Ion von Quarz adsorbiert werden, das einzig aktivierende Ion aber $Ca^{++}$ ist, so muß, um dessen Adsorption maximal zu gestalten, die $Ca^{++}$-Konzentration mindestens $10^6$ mal so groß und die $Na^+$-Konzentration mindestens $10^9$ mal so groß sein als die $H^+$-Konzentration. $Na^+$-Ion beginnt $Ca^{++}$-Ion von der $SiO_2$-Oberfläche zu verdrängen, wenn seine Konzentration $10^8$ mal so groß ist wie die von $Ca^{++}$-Ion. $H^+$- und $Na^+$-Ion dienen als Drücker für $Ca^{++}$-aktivierten Quarz.

E. Gruner (Clausthal)

Cooke, St. R. B.-Minneapolis, Minn., **Die Flotation von Quarz bei Verwendung von Calciumion als Aktivator.** (Mining Engin. **1**, 1949, Mining Transactions **184**, 306).

Man muß die Vorgänge bei der Aktivierung von Quarz durch $Ca^{++}$-Ion so deuten, daß man einen Austausch der am Quarz adsorbierten $H^+$- gegen $Ca^{++}$-Ionen annimmt, der bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen vor sich geht. (Vgl. voranstehendes Referat). Bei hohen $Na^+$-Konzentrationen ersetzt das $Na^+$-Ion das $Ca^{++}$-Ion und wirkt als Drücker für $Ca^{++}$-aktivierten Quarz. Bei hohen $Ca^{++}$-Konzentrationen kann aber das Hydroxylion das Sammler-Anion (Oleation) ersetzen und ebenfalls als Drücker wirken. Bezüglich der Korngröße gilt, daß feine Quarzteilchen bereits unter solchen Bedingungen $Ca^{++}$-Ion adsorbieren, bei denen das größere Teilchen noch nicht dazu in der Lage ist.

E. Gruner (Clausthal)

Brusset, H., **Röntgenstudie über den Dispersionszustand von Kieselgelen.** (Bull. Soc. chim. France **1949**, 319).

Auf Grund der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen durch $SiO_2$-Gele verschiedener Herstellungsart werden Anschauungen über den Aufbau und die Porengröße dieser Gele entwickelt. Die Fähigkeit der Wasseraufnahme dieser Gele spielt dabei eine bedeutende Rolle.

E. Gruner (Clausthal)

Brusset, H., **Studie über die Aktivierung von Kohle mittels der Methode der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen.** (Bull. Soc. chim. France **1949**, 323).

Die Methode der Kleinstwinkelstreuung von Röntgenstrahlen wird für das Studium der Porosität und zum Vergleich der „Aktivierungsporosität" verschiedener Aktivkohlen angewandt. Es ergibt sich zwar eine sehr verschiedene Verteilung der Porengrößen, doch liegen diese in der Größenordnung von 10—200 Å.

E. Gruner (Clausthal)

Robinson, H. E. und Martin, S. W., **Sedimentation von nicht filtrierbaren Suspensionen in der Becherzentrifuge. II.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 860, 1949).

Verfasser beschreiben eine Methode zur Durchführung von Sedimentationsanalysen, bei denen die Flüssigkeiten in sehr sorgfältig gearbeiteten sektorförmigen Zellen eine bestimmte Zeit lang bei konstanter genau eingestellter Tourenzahl sedimentiert werden. Anschließend werden dann Proben aus verschiedenen Höhen der Zelle abpipettiert, und der feste Anteil gravimetrisch bestimmt. Aus derartigen Bestimmungen kann dann die Korngrößenverteilung rechnerisch ermittelt werden, wie von Verf. eingehend abgeleitet wird. Ein Vergleich der Ergebnisse mit dieser, als „Konstant-Zeit, variable Höhe" bezeichneten Methode an Hand von Titanoxydsolen mit einer von anderen Autoren angegebenen Methode, bei der Sedimente in konstanter Höhe aber nach variabler Zeit analysiert werden, zeigt praktisch die gleichen Ergebnisse, wobei erstere Methode aber experimentell die einfachere ist. Eine elektronenoptische Analyse der Suspension zeigte die gute Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Korngrößenverteilung.

K. Hoffmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Krenkler, K., **Über die Struktur der bituminösen Stoffe. II. Die Solvatation der bituminösen Stoffe.** (Erdöl und Kohle **2**, 11, 1949).

Ausgehend von der Vorstellung einer mizellaren Struktur der bituminösen Stoffe mit adsorptivem Aufbau der Bitumenmizelle wird an zahlreichen polaren und unpolaren Lösungsmitteln gezeigt, daß als maßgebend für die Solvatation die strukturchemisch bedingte Assoziationsaffinität des Lösungsmittels zu den Komponenten des bituminösen Stoffes angesehen werden kann. Demnach erscheint die Oberflächenspannung, die nach der Nellensteynschen Hypothese einer emulsoiden Struktur der bituminösen Stoffe maßgebend für das Lösungsverhalten sein soll, in Übereinstimmung mit den praktischen Befunden für den

Solvatationsvorgang bedeutungslos zu sein. Als eine das Lösungsvermögen noch am ehesten kennzeichnende Stoffkonstante der Lösungsmittel ist ihre Adsorptionsaffinität zu Aktivkohle zu nennen. Denn die nach dieser Eigenschaft zusammengestellte Lösungsmittelreihe besitzt weitgehende Übereinstimmung mit einer an Bitumina und Teerpechen durch Messen des im Überschuß des Lösungsmittels ungelöst bleibenden Anteils erhaltenen Lösungsmittelskala.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Rivlin, R. S., **Die Hydrodynamik Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten.** Teil I. (Proc. Roy. Soc. **A 193**, 260, 1948).

Die klassische Theorie der Hydrodynamik der Flüssigkeiten hat die Vorbedingung laminaren Flusses und einer linearen Zug-Dehnungsabhängigkeit. Sich so verhaltende Flüssigkeiten nennt man „Newtonsche Flüssigkeiten". Die technisch wichtigen Flüssigkeiten verhalten sich leider nicht so, sie sind „Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten". Die Unterscheidung beider Typen wird meistens auf Grund ihres Viskositätsverhalten getroffen.

Es wird nun theoretisch das Zug-Dehnungsdiagramm einer inkompressiblen visko-elastischen Flüssigkeit bei laminarem Fluß aufgestellt. Es werden zwei Fälle angenommen, ein Stab einer unterkühlten Flüssigkeit wird durch Kräfte, die an den Stirnflächen angreifen, tordiert, und das Fließen zwischen zwei koachsialen Zylindern von verschiedenen Radien und Winkelgeschwindigkeiten.

Diese ausführlichen Überlegungen zeigen, daß Flüssigkeiten, die auf Grund der Viskositätsmessungen Newtonsche sein sollten, es gar nicht zu sein brauchen, wie durch andere Meßverfahren gezeigt werden kann. Auch läßt sich ein viskoelastisches Material, das wie eine Flüssigkeit gleichmäßig verformbar ist, mit Hilfe der Messung laminarer Strömungseffekte nicht von einem viskounelastischem unterscheiden.

Diese neue Theorie erklärt die Ergebnisse Weißenbergs an hochelastischen viskosen Flüssigkeiten.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Rivlin, R. S., **Die Hydrodynamik Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten. Teil II.** (Proc. Cambridge philos. Soc. (I) **45**, 88, 1949).

Die in Teil I entwickelte Theorie viskoser, unelastischer inkompressibler Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten wird auf den Fall des Fließens einer solchen Substanz durch ein Rohr mit kreisförmigem Querschnitt angewandt. Es zeigt sich, daß die absoluten Werte der Spannungskomponente über einen Rohrquerschnitt senkrecht zur Rohrachse nicht gleichförmig sind, wie dies bei den Newtonschen Flüssigkeiten der Fall ist, die den Gesetzen der klassischen Hydrodynamik folgen. Jedoch ist die Druckdifferenz zwischen 2 Punkten gleichen Radius, auf zwei parallelen Ebenen senkrecht zur Rohrachse unabhängig vom Ort der Punkte auf der Ebene. H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Morey, D. R., **Eine Theorie der viskosen Deformation in Polymeren; Die Volumen- und Oberflächenzusammenhangsenergie der kleinsten sich bewegenden Teilchen.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 569, 1949).

Eine Analyse des viskosen Fließens, die auf den dynamischen Eigenschaften der Teilchenbindung basiert, führt zu folgendem Ausdruck für die Viskosität:

$$\eta = \frac{B}{V^{0,2/3}\, T^{2,3}}\, e^{V^{2/3}} (4{,}8 \cdot 10^{24}\, z - 1{,}9 \cdot 10^{8}\, S) / RT$$

V ist das mittlere Volumen des Teilchens in ccm, das während der Deformation als Ganzes seinen Platz wechselt.

z ist ein Oberflächenenergiefaktor, der die Größe der zwischenmolekularen Kräfte je cm² Oberfläche des platzwechselnden Teilchens angibt.

S ist die angewandte Kraft in dyn/cm².

Zusätzlich zu der obigen Grundform sind folgende Funktionen zu berücksichtigen, um das Viskositätsverhalten vollständig zu beschreiben:

$$V = f(T,S)$$
$$z = G(T,S)$$

Bei der Ausgestaltung der Theorie ist auch beachtet worden, daß es sich um das Viskositätsverhalten Nicht-Newtonscher Substanzen handelt und enge Abhängigkeit von der Größe des fließenden Teilchen besteht.

Bei Polyvinylazetatfilmen nimmt V mit steigender Temperatur ab, jedoch kann z bei nicht weichgemachten Proben trotzdem mit steigender Temperatur zunehmen.

Des weiteren wird eine Vorrichtung beschrieben, die den Zug bis zu einer Dehnung von 50% konstant hält. Das Volumen des bei der jeweiligen Temperatur fließenden Teilchens von trockenem Polyvinylazetat wurde mit Hilfe nachstehender Formel berechnet.

$$V^{2/3} = \frac{2{,}3\, RT \lg \eta_1 / \eta_2}{19 \cdot 10^{8}\, (S_2 - S_1)}$$

| $T$ | $V$ bei 100kg/cm² |
|---|---|
| 19,5 | $2{,}5 \cdot 10^{-20}$cm³ |
| 26,3 | 2,4 |
| 32,3 | 1,2 |
| 38,7 | 0,3 |

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Malmgren, H.-Upsala, **Ein Beitrag zur physikalischen Chemie der kolloiden Metaphosphate.** (Acta chem. scand. **2**, 147, 1948).

In Fortführung einer früheren Arbeit (Z. anorg. Chem. **252**, 255, 1944) wird das physikalisch-chemische Verhalten von polymeren Alkalimetaphosphaten untersucht, die durch Erhitzen von primären Orthophosphaten nach $n\, MeH_2PO_4 \rightarrow (MePO_3)_n + n\, H_2O$ hergestellt werden. Die spezifische Viskosität einer $(KPO_3)_n$-Lösung (Molgew. 1 300 000) ist bei 20° stark abhängig von der Ionenladung gleichzeitig in der Lösung anwesender Elektrolyte und von deren Konzentration. Sie steigt an mit zunehmender Ionenladung und fällt mit steigender Konzentration des niedermolekularen Elektrolyten ($NaSCN$, $Na_2SO_4$, $Na_3(PO_3)_3$, $Na_4P_2O_7$). Außerdem sinkt die Viskosität infolge Depolymerisation mit der Zeit, und zwar in saurer Lösung stärker als in alkalischer. Am stabilsten sind die Lösungen etwa beim Neutralpunkt. Auch die elektrophoretische Beweglichkeit sinkt mit der Konzentration des anwesenden Elektrolyten, steigt aber beim Übergang von sauren zu alkalischen Lösungen an und ist von $p_H$ 8 an etwa konstant. Dagegen vergrößert sich die Sedimentationskonstante (Ultrazentrifuge) mit steigender Konzentration des Elektrolyten, ohne aber vor der Aussalzung des Metaphosphates einen Grenzwert erreicht zu haben.

Die berechneten Molekular- (oder besser Aggregations-) Gewichte sind in den verschiedenen Salzmedien verschieden und steigen mit der Konzentration des Elektrolyten an. So ist z.B. bei $(KPO_3)_n$ in 0,1 n NaCl-Lösung n = 640000, in 0,4 n NaCl-Lösung 1300000. — Die Arbeit gibt einige elektronenmikroskopische Bilder von $(KPO_3)_n$ in 20000-facher Vergrößerung wieder. Nach Röntgenaufnahmen sind die Netzebenenabstände, unabhängig vom Polymerisationsgrad, bei allen untersuchten Präparaten die gleichen. E. Gruner (Clausthal)

Kenyon, A. S. u. V. K. La Mer-New York, **Lichtstreuungs-Eigenschaften von monodispersen Schwefel-Solen. I. Monodisperse UV-Winkelstreuung. II. Einfluß des Komplex-Brechungsindex auf die Durchlässigkeit.** (J. Colloid Sci. 4, 163, 1949).

Das durch ein monodisperses Schwefel-Sol zerstreute Licht ergibt Tyndall-Spektren höherer Ordnung, deren Wellenlängen von der Zusammensetzung des einfallenden Lichtes abhängig sind. Die Streuung ist eine Winkelfunktion und kann bei Verwendung von monochromatischem UV-Licht (Hg 3650 Å und 4360 Å) zur Bestimmung der Teilchengrößen des Sols verwendet werden. Der beobachtete Ordnungsgrad des Tyndallspektrums stimmt mit dem theoretischen Ordnungsgrad überein, wenn zu seiner Berechnung ein passender Komplex-Brechungsindex (m') verwendet wird, der zum realen Brechungsindex (m) im Verhältnis m' = m(1—ik) steht, wobei k der Absorptionskoeffizient (≪ 0,1) und $i = \sqrt{-1}$ ist.
E. Gruner (Clausthal)

Vold, M. J., G. S. Hattiangdi u. R. D. Vold-Los Angeles, Californien, **Kristallformen von anhydrischem Kalziumstearat, darstellbar aus Kalziumstearat-Monohydrat.** (J. Colloid Sci. 4, 93, 1949).

Präparate von Kalziumstearat-Monohydrat ergeben zwar alle das gleiche Röntgendiagramm, jedoch zeigen manche einen Umwandlungspunkt bei 118°, andere wieder nicht, sodaß man die Existenz zweier verschiedener Modifikationen annehmen muß. Die Präparate mit Umwandlungspunkt ergeben bei ihrer Entwässerung bei 90—115° ein anhydrisches Ca-Stearat mit eigenem stabilen Gitter, während die ohne Umwandlungspunkt das gleiche Röntgenogramm ergeben wie das Monohydrat. Ein dritter Gittertyp des Anhydrides, der dem Monohydrat nur ähnlich ist, zeigt gegenüber diesem gewisse Gitterstörungen. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß diese Unregelmäßigkeiten durch Verunreinigungen hervorgerufen werden, hauptsächlich durch adsorbierte Ca-Salze und durch die Anwesenheit fremder Fettsäuren, z.B. Palmitinsäure. E. Gruner (Clausthal)

## IV. Methoden, Apparate, Analyse

Van Krevelen, D. W. und P. J. Hoftijzer, **Trocknung von granuliertem Material. Teil I. Trocknung eines einzelnen Kornes.** (J. chem. Ind. 3, 59, 1949).

Zur Erfassung der Verhältnisse in industriellen Trommeltrocknern wurden Versuche an einzelnen Partikeln aus Kalkmergel und Nitrokalk durchgeführt, bei denen die feuchten Körper an einer Waage aufgehängt einem trocknenden Luftstrom ausgesetzt wurden, und aus der Gewichtsabnahme der Trockenverlauf verfolgt wurde. Bei Kugeln aus Kalkmergel waren zwei Trocknungsgeschwindigkeiten zu erkennen, wobei zunächst das Wasser durch Kapillarkräfte an die Kugeloberfläche transportiert wurde, während im zweiten Stadium der Transport durch Diffusion des Wasserdampfes erfolgen sollte. Bei Kalziumnitratkörpern sank die Verdampfungsgeschwindigkeit im Verlaufe des Versuches sehr stark ab, was auf die Bildung von die Poren verstopfendem Kalziumnitrat zurückgeführt wird, wobei sich eine sehr schlecht durchlässige Isolierschicht bildet. Es werden die Messungen in einigen Tabellen und Abbildungen dargestellt, wobei auch die Oberflächen- und die Mittelpunktstemperaturen bestimmt wurden, und die Partikeln einen Durchmesser von 0,7—2 cm hatten.
K. Hoffmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Hagdahl L.-Upsala. **Einige technische Verbesserungen bei der Adsorptionsanalyse.** (Acta chem. scand. 2, 574, 1948).

Für die einwandfreie Verwendung des Interferometers nach Tiselius und Claeson bei der Adsorptionsanalyse werden als Verbesserungen eine Vorrichtung zum Mischen der Flüssigkeit und ein Adsorptions-Filteraggregat beschrieben. Der Mischer verhindert das Auftreten von Inhomogenitäten der Flüssigkeit beim Durchlaufen der Küvette, das Filteraggregat fördert die Ausbildung der Flüssigkeitsfronten und bringt auch weiterhin Vorteile bei allen Arten der Adsorptionsanalyse.
E. Gruner (Clausthal)

Heuse, W., **Kalorimetrische Prüfung von Kunststoffen.** (Kunststoffe 39, 41, 1949).

Es werden Versuchsanordnung und -durchführung der Messung der mittleren spez. Wärme von Kunststoffen beschrieben und die an 50 Kunststoffen verschiedensten chemischen Aufbaus gemessenen Werte der spez. Wärme mitgeteilt. Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die einzelnen Kunststoffgruppen eine typische Lage der spez. Wärme aufweisen. Diese thermische Eigenschaft kann also zur Erkennung einzelner Kunststoffgruppen herangezogen werden.
W. Trautvetter (Troisdorf)

Brockmann, H. u. F. Volpers-Göttingen, **Zur Kenntnis der chromatographischen Adsorption. IV. Mitteil.: Trennung farbloser Stoffe an fluoreszierenden Adsorbentien.** (Chem. Ber. 82, 95, 1949).

Die Sichtbarmachung nicht fluoreszierender Substanzen im UV-Licht erfolgt entweder mit einem Adsorbens, das mit geringen Mengen eines fluoreszierenden Farbstoffes belegt ist (z.B. Al-Oxyd mit Morin) oder durch Beimischung einer an der Adsorption nicht beteiligten Leuchtfarbe zum Adsorbens. Die Adsorptionszonen erscheinen gegenüber den unbelegten Adsorbensteilen dunkel; dies beruht auf einem Lichtfiltereffekt des Adsorbats, wobei jedes fluoreszierende Teilchen als Leuchtschirm wirkt. Infolge Lichtdurchlässigkeit des Adsorbens sind auch tieferliegende Teilchen der Adsorptionssäule an diesem Effekt beteiligt. Bei ungefärbten Adsorbentien kann auch Fluoreszenzlöschung eine Rolle spielen.

Die an Stilben- und Azobenzolderivaten mit Al-Oxyd-Morin gewonnene, nach Adsorptionsaffinität der funktionellen Gruppen geordnete Reihen zeigen weitgehende Ähnlichkeit miteinander. Weitere aufschlußreiche Beziehungen zwischen Konstitution und Adsorption werden an einer Reihe ungesättigter Ketone erhalten.
W. Trautvetter (Troisdorf)

## V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Clare, K. E.-Harmondsworth, Middlessex. **Die Wasserdichtmachung von Böden mittels Harzstoffen.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 69, 1949).

Die Anwesenheit natürlicher Harze („Vinsol", hergestellt aus harzreichen Rückständen bei der Fichtenholz-Destillation zur Gewinnung von Terpentin; „Rosin", erhalten bei der Wasserdampf Destillation von aus Fichtenholz stammenden Oleorosinen) bewirkt, in Mengen von 1—2% sandigem Lehmboden beigemengt, ein Maximum an Wasserdichtigkeit des Bodens und zwar das erstere Präparat bei sauren, das letztere bei alkalischen Böden. Die vorliegende Arbeit behandelt die hydrodynamischen Eigenschaften solcher Bodengemische, deren Untersuchung sich auf die Wasseraufnahme mittels der Methoden der „raschen" und der „kapillaren Wasseradsorption" erstreckt. Das erstere Verfahren besteht darin, daß ein genormter, in einer Form durch Einstampfen erzeugter rechtwinkliger Probekörper eine bestimmte Zeit lang vollständig unter Wasser getaucht und die Menge des aufgenommenen Wassers bestimmt wird. Die Bestimmung der kapillaren Wasseradsorption geschieht mittels eines gleicherweise hergestellten zylindrischen Körpers, dessen Zylinderwand durch einen Paraffinbelag abgedichtet ist, und der nur mit seiner Grundfläche eben in Wasser eintaucht. Der Mechanismus der Wasserdichtmachung des Bodens mittels der Harzstoffe ist nicht eine Filmbildung auf den Teilchen der festen Phase, auch nicht auf Blockierung der Porenräume oder auf Verminderung der Oberflächenspannung der flüssigen Phase zurückzuführen. Vielmehr muß man annehmen, daß von den Harzteilchen, die sich an der Grenzfläche Luft-Wasser aufhalten, eine polare Filmbildung an diesen Grenzflächen im feuchten Boden ausgeht, die dem Eindringen weiterer Feuchtigkeit Widerstand entgegensetzt.

E. Gruner (Clausthal)

Jordan, J. W.-Pittsburgh, Pennsylvania, **Organophile Bentonite. I. Quellung in organischen Flüssigkeiten.** (J. phys. colloid Chem. **53**, 294, 1949).

Bentonitsalze verschiedener aliphatischer quarternären Ammoniumsalze, die durch Basenaustausch leicht hergestellt werden können, z. B. mit Dimethyldodecylhexadecyl-Ammoniumazetat oder -Chlorid, haben die überraschende Eigenschaft, nicht mehr hydrophil zu sein, wie der ursprüngliche Bentonit, sondern hydrophob und organophil. Die Bedeckung der Schichtebenen des Bentonites durch die eingetauschten organischen Kationen ist abhängig von der Kettenlänge der organischen Substanz. Sie bedingt auch die Größe des Schichtebenenabstandes bei der nachfolgenden Quellung in organischen Flüssigkeiten. Bei einer Kettenlänge (c) von 2 C-Atomen beträgt die Bedeckung (b) etwa 20% und d(001) hat den normalen Wert von 9,1 Å. Bei c = 3—10 ist b = 20—50% und d(001) = 13,6 Å, bei c = 12—18 ist b = 50—100% und d(001) = 17,5 Å. Die Abhängigkeit der Quellung vom organischen Medium zeigt sich darin, daß die Flüssigkeiten mit hoher Polarität und hohem organophilen Charakter die stärksten Quellungsmittel sind. So beträgt beispielsweise das Gelvolumen von 2 gr (Wyoming)-Dodecylammonium-Bentonit mit Wasser 31 ccm mit Glycerin 4,0, mit Benzol 9,0, mit Äthanol 13,5, erreicht mit Benzaldehyd den Wasserwert von 31 und beträgt mit Nitrobenzol 88 ccm. (Als Auslese aus etwa 75 Angaben). Es wird außerdem gezeigt, daß im Falle einer unvollständig bedeckten Bentonitoberfläche die Adsorption einer hochpolaren Flüssigkeit an die noch freien Stellen des Tonpartikelchens die Solvatation der Mizelle in der Flüssigkeit stark erhöht. Hierin wird auch die Erklärung dafür gesehen, daß in binären Flüssigkeitsgemischen, bestehend aus einer unpolaren und einer hochpolaren Flüssigkeit, die letztere bei ihrer Adsorption dem Bentonitkomplex eine so hohe Quellungsaktivität erteilt, daß auch die unpolare Flüssigkeit an der Solvatation teilnehmen kann. Je höher also die Adsorptionsenergie wenigstens eines Teiles der Flüssigkeit ist, desto vollständiger sind die Bedingungen erfüllt, die zur organophilen Quellung führen. Sind beide Eigenschaften in einer einheitlichen Substanz vereinigt, wie z. B. im Nitrobenzol, so ist größtmögliche Quellung gewährleistet. Je vollständiger die adsorptive Schichtbedeckung, d. h. je länger die C-Kette des adsorbierten Stoffes, desto größer wird der d(001)-Abstand, und deshalb können in binären Systemen auch Flüssigkeiten mit kurzer C-Kette (z. B. bei Alkoholen) solvatisierend wirken.

E. Gruner (Clausthal)

Bagchi, S. N.-Calcutta, **Über die Austauschfähigkeit der Tonminerale.** (J. Ind. chem. Soc. **26**, 57, 1949).

Zusammenstellung der wichtigsten neueren, auf Grund von Erkenntnissen über die Konstitution der Tonminerale gewonnenen Anschauungen über das Zustandekommen des Basenaustausches und die Kationendissoziation der Tonminerale.

E. Gruner (Clausthal)

Moore, C. H.-Seyreville, New-Jersey. **Bildung und Eigenschaften von synthetischen Rutil-Einkristallen.** (Mining Engin., **1**, Transactions **184**, 191, 1949).

Nach den Untersuchungen von P. Ehrlich (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 362, 1939) über das System Ti/O gibt Rutil in der Nähe seines Schmelzpunktes Sauerstoff ab. Bei der Darstellung der synthetischen Rutil-Einkristalle vermeidet dies der Autor, indem er sich eines ähnlichen Ofens und einer ähnlichen Arbeitsweise bedient, wie sie von Verneul zur Herstellung der synthetischen Rutile verwendet wurden. Als Heizquelle dient eine Knallgas-Gebläseflamme, die von einem Sauerstoffmantel umgeben ist. Das Wachstum erfolgt aus einem Keimkristall heraus bis zu mehreren cm Länge und ca. 100 Karat Gewicht. Trotz der oxydierenden Atmosphäre sind die erhaltenen Rutil-Einkristalle schwarz gefärbt infolge eines Gehaltes an $Ti_2O_3$, haben aber etwa die gleichen tetragonalen Gitterkonstanten wie der farblose Rutil, in den sie übergehen, wenn man sie im Sauerstoffstrom erhitzt, wobei auch eine gewisse Dichtezunahme stattfindet. Die Härte der synthetischen Rutile ist mit etwa 7 größer als die der natürlichen (6—6,5), doch herrschen infolge einer offenbar schwächeren Bindung der Atome in den Schichten parallel der c-Achse in Richtung dieser Achse nicht nur Härteanomalien, sondern auch solche der Sprödigkeit, des dielektrischen und des chemischen Verhaltens insofern, als bei einer Behandlung mit Wasserstoff in dieser Richtung der größte Sauerstoffverlust festzustellen ist. Bei ge

igneter Fazettierung sind Brillanz und Feuer des Steines größer als die von Diamant. Besonders hieraus ergeben sich Möglichkeiten seiner Eignung als Schmuckstein. E. Gruner (Clausthal)

Mering, J.-Paris, **Die Reaktionen des Montmorillonites.** (Bull. Soc. chim. France **1949**, 218). Verf. gibt eine kurze aber klare Übersicht über die Struktur des Montmorillonites, seiner Primär- und Sekundärteilchen und beschreibt die Rolle der Kationen und des Wassers darin, wie sie in den letzten Jahren besonders von amerikanischen Forschern gegeben worden sind. (Vgl. hierüber die Literaturübersicht der Jahre 1940—1947 von E. Gruner, Kolloid-Z. **114**, 49). Insbesondere werden Beziehungen zwischen der Kationenhydratation und den Schichtebenenabständen aufgezeigt. — Bei der thermischen Entwässerung oberhalb 400° tritt das als OH-Ion gebundene Wasser aus, wobei eine Brückenstellung des Kations zwischen den äußeren Sauerstoff-Lagen der Schichtebenen, etwa nach O-Ca-O angenommen wird, deren Rehydratisierung nicht mehr möglich ist. Da oberhalb 600° durch das Röntgenogramm der Beginn des Gittereinsturzes angezeigt wird, muß angenommen werden, daß diese Brückenstellung nicht nur von den adsorbierten Ionen, sondern auch von den aus den Schichtebenen austretenden Kationen $Al^{\cdots}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ gebildet werden.

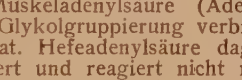
Bei der Besprechung der Adsorption organischer Stoffe wird der Unterschied zwischen hydratisierem Montmorrillonit und Organo-Montmorrillonit herausgestellt. Während der erstere nur ein statistisches Gleichgewicht darstellt zwischen den jeweils möglichen örtlichen Verteilungen des Wassers am Mineral, stellen die Organo-Adsorptionsprodukte definierte Komplexe dar, charakterisiert durch Anzahl und Lage des Organmoleküls an der Silikatoberfläche.

Schließlich wird auf die Vorgänge eingegangen, die bei der Aktivierung des Montmorillonites mit Säuren zu Bleicherden stattfinden. Da alle Kationen durch die Säure herausgelöst werden, müssen sich Brückenstellungen Si-O-Si innerhalb der Schichtpakete bilden, d. h. Lücken innerhalb des Gitters, die die Zentren der katalytischen Aktivität darstellen. Dieser entbaste, aber noch geordnete Zustand stellt einen Übergang zur amorphen Kieselsäure dar. Anscheinend werden dabei aber nicht alle $[SiO_4]$-Tetraeder zerstört, denn es gelingt, mit ihrer Hilfe wieder $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen in den Verband einzugliedern, wobei Mg-Silikate mit Montmorillonitstruktur entstehen. E. Gruner (Clausthal)

## VI. Biochemie und Medizin

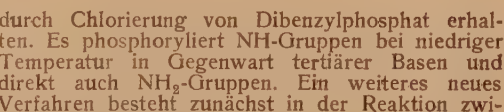
Todd, A. R., **Synthese von Nucleotiden.** (Bull. Soc. chim. France **1948**, Heft 9—10).

Das Gesamtproblem des synthetischen Aufbaus von Nucleotiden wird in drei Teilfragen aufgelöst: 1. Synthese von Nucleotiden, 2. Phosphorylierung und Polyphosphorylierung und 3. Vereinigung der verschiedenen Molekeln über die Phosphorsäureanteile. — Die Entscheidung, ob im Adenosin die Ribofuranose an $N_7$ oder $N_9$ sitzt, wurde zunächst von Gulland spektrografisch zu Gunsten des letzteren entschieden, dann auch chemisch-präparativ vom Verfasser und Mitarbeitern. Synthetisch erhaltene Adenin-9-d-glucopyranose war identisch mit einer 1914 von Fischer und Helferich mit 2,8-Dichloradenin und α-Acetobromglukose erhaltenen Verbindung. In beiden liegt wahrscheinlich ein β-Glukosid vor. Durch Oxydation mit 2 Molekeln Metaperjodat nach Malaprade entsteht ein Dialdehyd, in dem alle Asymmetriezentren bis auf $C_1$ und $C_5$ verschwunden sind. Aus Adenosin wird unter Verbrauch von 1 Molekel Perjodat der gleiche Dialdehyd erhalten. Daraus ergibt sich die Fixierung der Kohlehydratkette an $N_9$, und daß die Konfiguration an $C_1$ gleich der im synthetischen Produkt ist. Adenosin ist also Adenin-9-β-d-ribofuranosid. Entsprechend sind Guanosin, Cytidin und Uridin β-Glukoside. Die Totalsynthesen von Adenosin und Cytidin werden an Hand von Formelbildern schematisch beschrieben. — Zwischen der von Lohmann angegebenen Formel der Adenosintriphosphorsäure und den von anderen Autoren konnte zu Gunsten der ersteren wieder durch Oxydation mit Perjodat entschieden werden. Die Muskeladenylsäure (Adenosin-5-phosphat) mit α-Glykolgruppierung verbraucht 1 Molekel Perjodat. Hefeadenylsäure dagegen ist an $C_{3'}$ substituiert und reagiert nicht mit Perjodat. Mit keiner der gebräuchlichen Methoden lassen sich Polyphosphorsäureester des genannten Typs generell herstellen. Die üblichen Phosphorylierungsreagenzien sind Phosphoroxychlorid, Äthylmetaphosphat, Diphenylchlorophosphonat und Dianilido-chlorophosphonat. Mit Diphenylchlorophosphonat werden noch die besten Ergebnisse erhalten, wenngleich die Entfernung der Phenylgruppen oft schwierig ist. Neuerdings wurde das sehr labile Dibenzylchlorophosphonat (I)



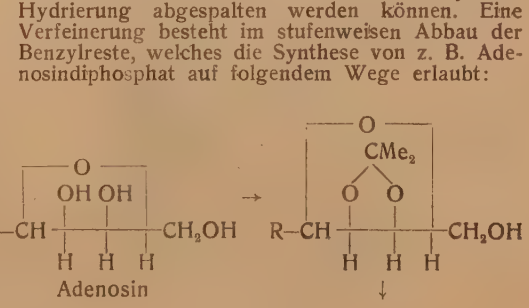
I

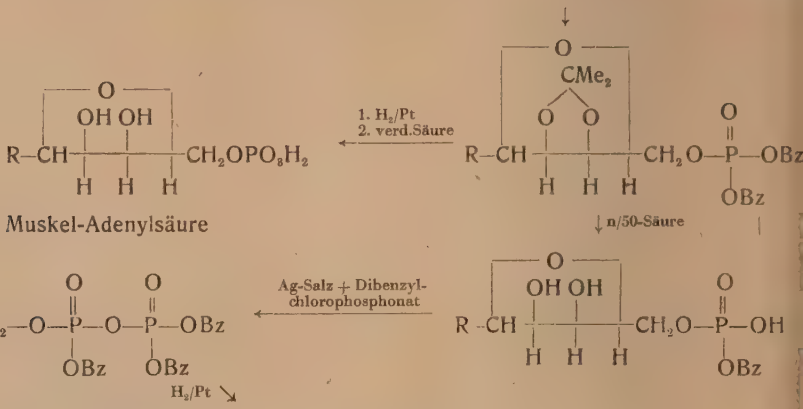
durch Chlorierung von Dibenzylphosphat erhalten. Es phosphoryliert NH-Gruppen bei niedriger Temperatur in Gegenwart tertiärer Basen und direkt auch $NH_2$-Gruppen. Ein weiteres neues Verfahren besteht zunächst in der Reaktion zwischen Dialkylphosphonat und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Basen (II):



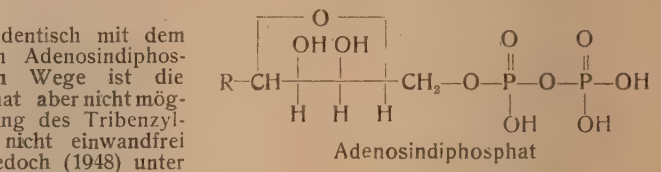
II

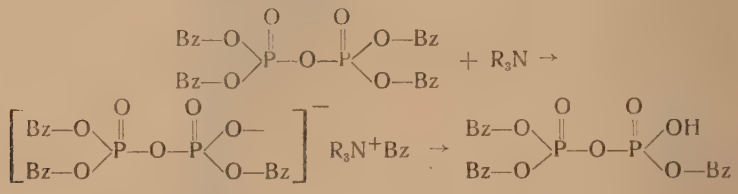
Die nach beiden Methoden gewonnenen Reaktionsprodukte enthalten Benzylreste, welche mit sehr verdünnten Säuren oder durch katalytische Hydrierung abgespalten werden können. Eine Verfeinerung besteht im stufenweisen Abbau der Benzylreste, welches die Synthese von z. B. Adenosindiphosphat auf folgendem Wege erlaubt:



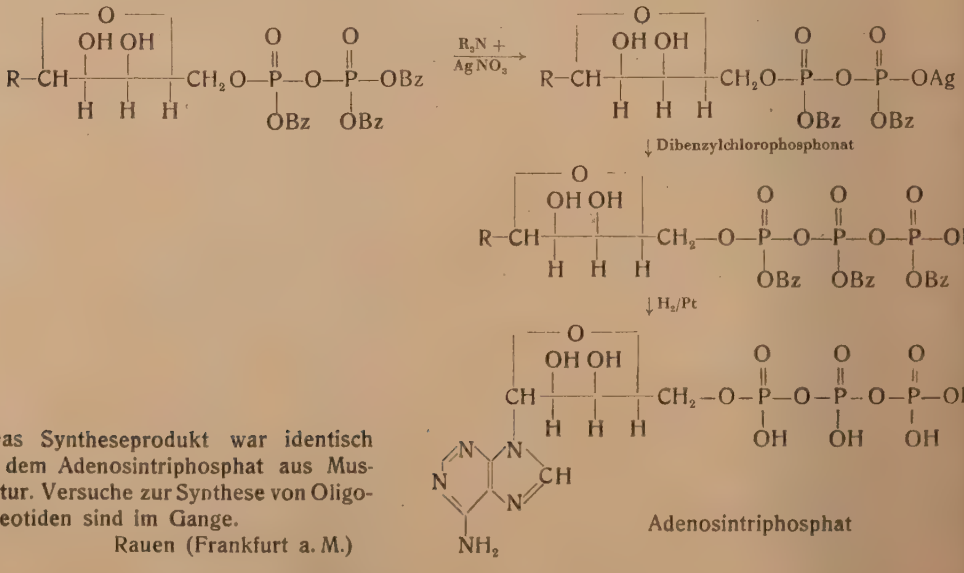



Das Reaktionsprodukt war identisch mit dem aus der Muskulatur erhaltenen Adenosindiphosphat. Auf dem beschriebenen Wege ist die Synthese von Adenosintriphosphat aber nicht möglich, weil die Monodibenzylierung des Tribenzylpyrophosphats des Adenosins nicht einwandfrei gelingt. Die Synthese gelingt jedoch (1948) unter Anwendung eines weiteren neuen Verfahrens der Debenzylierung, der sog. „Quaternisation". Es beruht darauf, daß vollständig veresterte Phosphate und Pyrophosphate, die ein oder mehrere Benzylreste enthalten, mit starken tertiären Basen, wie N-Methylmorpholin, unter Bildung von quaternären Salzen reagieren, in denen der Benzylrest am N-Atom des Kations fixiert ist. Bei Behandlung mit verd. Säuren erhält man ein Phosphat oder Polyphosphat, welches einen Benzylrest weniger enthält z. B.:



Die Totalsynthese des Adenosintriphosphats erfolgte auf folgendem Wege:




Das Syntheseprodukt war identisch mit dem Adenosintriphosphat aus Muskulatur. Versuche zur Synthese von Oligonucleotiden sind im Gange.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Bielig, H.-J., G. A. Kausche und H. Haardick-Heidelberg, **Über den Nachweis von Reduktionsorten in Bakterien.** (Z. Naturforsch. **4b**, 80, 1949).

Indem bei Einwirken von Tetrazoliumsalzen Bakterien durch Bildung von (rotem) Formazan selektiv gefärbt werden (Bielig und H. Querner, ebenda **4b**, 21, 1949), konnte die Farbstoffbildung und -beeinflussung an den „Reduktions"-Orten und deren Zuordnung zu strukturellen Elementen der Bakterien licht-, ultraviolett- und elektronenmikroskopisch geprüft werden. Die Speicherungsstellen liegen bei Bact. coli und typhi an den Zellpolen, höchstens an Teilungsformen auch gerade in der Mitte, und gehen mit wachsendem Alter zurück [Plasmaverdichtungen durch „Hysterese" nach Růžička 1924?]; elektronenmikroskopisch sind die Stellen durch kugelige Gebilde bezeichnet, lytischer Einwirkung von Bakteriophagen widerstehen sie. UV-mikroskopisch bei $\lambda$ nahe dem Absorptionsmaximum der Nucleinsäuren ergeben sich 600—700 m$\mu$ messende Kügelchen mit starker UV-Absorption in der Mitte; nach Feulgen- und Giemsa-Färbungen dürfte diese ein thymonucleinsäurehaltiges Nucleoproteid und auch Ribonucleinsäure enthalten. Bei langdauernder Tetrazoliumbehandlung treten außerhalb der Bakterien Formazankristalle (sternförmige Plättchen, prismatische Nadeln) auf. Das $p_H$-Optimum der Formazanbildung liegt bei Bact. coli bei 8,4; die Inaktivierung des Reduktionssystems beginnt bei Erwärmen auf 50° (Abtötung bei 60°).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dean, R. B. und A. R. Moore-Portland (Oregon), **Die schützende Wirkung von Kationen auf das Membranbildungsvermögen von Seeigeleiern.** (Biodynamica [Normandy, Mo.] **6**, 213, 1949).

Das durch Nichtelektrolyte aufgehobene Membranbildungsvermögen wird durch positive Ionen wieder ermöglicht (Moore, J. cell. comp. Physiol. **2**, 41, 1932), wobei die minimale Konzentration bei allen einwertigen Kationen nahezu übereinstimmt (ders. ebendort **5**, 433, 1935). Die Wirkung der hier untersuchten zweiwertigen Kationen ist (wahrscheinlich infolge Bildung eines spezifischen Eiweißkomplexes) verwickelter; dabei gehorchen die Kationen der Schultze-Hardyschen Regel für den Niederschlag negativ geladener Sole und ergeben die Reihe Ca > Sr > Mg.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Moore A. R.-Portland (Oregon), **Über die Befruchtungsvorboten und die hyaline Membran am Ei des Seeigels Strongylocentrotus purpureus.** (Biodynamica [Normandy, Mo.] **6**, 197, 1949).

In der Entwicklung der Befruchtungsmembran folgt der Bildung ihre Verdickung. Durch Übertragen in Harnstoff-, Glyzerin- oder Zuckerlösung, besser sichtbar gemacht durch zugesetztes Eiweiß, entstehen in zwei Stadien die Vormembranen A und B, die in gleicher Weise wie die Befruchtungsmembran durch schwache Trypsinlösungen verdaut werden, sich von ihr aber unterscheiden durch geringere Rigidität und Unlöslichkeit in ionenfreien Lösungen, wie Löslichkeit in Seewasser. Bei erneutem Überführen der Eier in solches tritt ein Exsudat mit den Eigenschaften der hyalinen Membran auf, die daher vermutlich so entsteht. Die Ausbildung der Befruchtungsmembran ist als fortschreitender Vorgang anzusehen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Luyet, B. J.-St. Louis (Mo.), **Wirkungen überrapiden und langsamen Gefrierens und Auftauens an Säuger-Erythrocyten.** (Biodynamica [Normandy, Mo.] **6**, 217, 1949).

Ausstriche oxalsauren Blutes ergeben bei ultrarapidem Gefrieren und Auftauen (selbst nach 2 Std.) opake Suspensionen roter Zellen, während in langsam gefrorenen und getauten nur bis 4% Zellen nicht hämolysiert sind. (Erklärung mit Vermeiden von Eiskristallbildung bei raschem Abkühlen und Tauen.) H. H. Pfeiffer (Bremen)

Engelhard, H. u. Th. Houtermans-Göttingen, **Über die ungeordnete Bewegung von Bakterien.** (Z. Naturforsch. **4b**, 23, 1949).

An Luftkokken ist nach Methoden J. Perrins mit Kolloiden auf zwei verschiedenen Wegen der Radius zu $3{,}22 \cdot 10^{-7}$ m (elektronenmikroskopisch: $3{,}24 \cdot 10^{-7}$ m) oder mit diesem Meßergebnis die spezifische Molekelzahl $N = R/k$ (wenn k die Boltzmannsche Konstante) mit einer Meßunsicherheit von 5 bzw. 3% (Perrin an Mastixsolen: 13%) zu $5{,}72 \cdot 10^{26}$ bzw. $6{,}21 \cdot 10^{26}$ kmol$^{-1}$ bestimmt worden. An Bact. coli ausgeführte Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten ergeben die gleiche Größenordnung wie bei molekular gelösten Stoffen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Precht, H.-Kiel, **Die Temperaturabhängigkeit von Lebensprozessen.** (Z. Naturforsch. **4b**, 26, 1949).

An sehr vielseitigem Versuchsmaterial vieler Autoren wird die Temperaturabhängigkeit sich verändernder (Adaptationen zeigender) und anderer Systeme behandelt; mitgeteilte Kurven betreffen Versuche der Beinbewegungen und des Herzschlags von Kleinkrebschen. Nach der Anpassungsfähigkeit werden 4 Typen unterschieden. In welcher Weise dabei der Stoffwechsel umgestellt wird, soll an Hefen geprüft werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H.-Jena, **Zur Frage der Methylenblauspeicherung in Pflanzenzellen II.** (Z. Naturforsch. **4b**, 35, 1949).

Verf. bestreitet die quellende und permeabilitätserhöhende Wirkung der Alkali- und entquellende und permeabilitätshemmende Wirkungen der Erdalkalionen in den von Stocker [Pflanzenphysiologische Übungen 28 (Jena 1942)] angewandten Konzentrationen. Weder mit, noch ohne Elektrolytzusatz nimmt das Zellinnere den Farbstoff auf, sondern nur die Zellwand wird gefärbt. In Bestätigung zu früheren eigenen Versuchen (Ber. dtsch. bot. Ges. **56**, 43, 1938) tritt Methylenblau erst nach längerer Einwirkung vereinzelt in das Zellinnere ein. (Es dürfte sich dabei um niedere Homologe des Farbstoffes handeln, die in geringer Menge vorkommen). Versuche mit der unteren Allium-Epidermis und mit Spirogyra beweisen ebenfalls, daß in 1 mol. Konzentrationen die Aufnahme nicht durch die Salze beeinflußt wird. Verf. hält überhaupt den Verteilungskoeffizienten, der durch das $C_H$-Gefälle Außenmedium/Zellsaft, speicherungsfähige Stoffe und Dissoziation und Lipoidlöslichkeit des aufzunehmenden Stoffes bestimmt wird, bei der Stoffaufnahme für bedeutsamer als die Permeabilität. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Olsen, S., **Über die mögliche Beteiligung der Formaldehyd-Olefin-Reaktion am stofflichen Aufbau der Pflanzen.** (Z. Naturforsch. **3b**, 314, 1948).

Das Prinzip besteht darin, daß die Reaktion von Olefinen (z. B. Cyclohexen, Äthylen) mit Formal-

dehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure über die zunächst erreichte 1,3-Glycoldiazetatstufe weitergeht, wieder Essigsäure abspaltet und ein neues ungesättigtes Azetat bildet, welches wieder mit Formaldehyd reagieren kann. Diese oder eine ähnliche Aufbaureaktion könnte auch in der Pflanze vorgehen. Ausgangsprodukte sollten hier wasserlösliche Olefin- oder Diolefinderivate (Alkohole Aldehyde, Säuren) sein. Die Ansicht wird spekulativ auf die Synthese einiger pflanzlicher Inhaltsstoffe übertragen, so auf die Vinylgruppe am C-Atom 17 des Steroidsystems einiger pflanzlicher Herzgifte, auf Desosen und Methylpentosen, auf den $\alpha,\gamma$-Dioxy-$\beta,\beta$-dimethylbuttersäureanteil den Pantothensäure und auf einen etwaigen Übergang von der Sorbinsäure zur Penicillinsäure.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Carrara, G., **Folsäure. Bericht und experimenteller Beitrag.** (La chimica e l'industria **31**, 3, 1949).

Übersicht über die geschichtliche Entwicklung des umfassenden Wirkungsgebietes der Pteroylglutaminsäure und ihrer Homologen, dann Beschreibung der Konstitutionsaufklärung, der Analogien zwischen dem Pteridinring und den Ringsystemen anderer Naturstoffe (Alloxazin, Guanin und Thymin). Schließlich wird die Synthese der Pteroylglutaminsäure besprochen und einige eigene Versuche angeführt. Zum Schluß wird auf die noch nicht klare Beziehung der Folsäure und ihrer Homologen zum Krebswachstum eingegangen.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Scheibe, G.-München, **Eiweißmoleküle, ihr Feinbau und ihr physikalisch-chemisches Verhalten.** (Naturwiss. **35**, 168, 1948).

Neben der hier bereits besprochenen Modellvorstellung Jordans über den leptonischen Aufbau der Globularproteine genügen noch andere verwandte Anordnungen von Peptidketten den röntgenographisch oder durch andere Methoden an schonend dargestellten Materialien erhaltenen Daten, wie hier durch ein weiteres Baumodell nebst einer Abänderung des Jordanschen gezeigt wird. Diese beschränkte Bestimmtheit des Aufbaues macht alle Modelle als Arbeitshypothesen geeignet. Auch die Mitteilung Scheibes ist so inhaltreich, daß es genügen muß, auf ein paar markante Stellen hinzuweisen. Entgegen Jordan werden die Tripeptole nicht Seitenkette gegen Seitenkette verknüpft, sondern im Scheibeschen Modell erstrecken sich die Seitenketten der Ringe teils gegen den Nachbarring, teils in den freien Raum, der von 6 Dreierringen beiderlei Art umschlossen gedacht wird. Weiter stellen die Globularproteine Blöcke aus verschiedenartigen, in gesetzmäßiger Weise aufeinanderfolgenden Aminosäuredipolen dar. Das vorgeschlagene Modell läßt nur deren eine Konfiguration zu, und für eine zweite Seitenkette bleibt kein Raum. Im nativen Eiweiß brauchen noch keine echten Peptidbindungen aufzutreten, sondern Dipol- und Dispersionskräfte können die elektrostatischen weit übertreffen; es wird im einzelnen gezeigt, wie ein geeigneter Verband von Aminosäuredipolen in Wasser unlöslich und damit nicht mehr zerreißbar sein kann, Löslichkeit ergibt sich dann durch ionentragende Seitenketten. Bemerkenswert sind die Vorstellungen enzymatischer Herauslösung einer spiralig gewickelten Polypeptidkette beim Denaturieren eines Globularproteins unter Verwendung eines Teiles der Aminosäuren. [Ob Seidenfibroin und andere Faserproteine so entstanden zu denken sind? Ob so Jordans Tripeptole vorzustellen sind? Vgl. zu letzterer Frage aber auch Sadikow und Maljugo (Chem. Ztb. **1935**, I, 2545)]. Das vorgeschlagene Modell erlaubt auch die an Globularproteinen nachgewiesene Energieübertragung, indem es eine Ladungsverschiebung zwischen $CO_2^-$ und $NH_3^+$ gestattet, wie andernorts näher dargelegt werden soll. Vielleicht ist die Erreichung maximaler Energie ein zureichender Grund für die Begrenzung der Plattengröße, wenn dieser nicht in der Raumerfüllung durch die Seitenkette der Ringe gesehen werden soll; dasselbe gilt für $C_H$-abhängige Nebenvalenzbindungen. Die vorgestellten Prismenflächen sollen teils durch Ionenladungen von Seitenketten und -gruppen, teils durch mit van der Waalsschen Kräften gebundene Gruppen gebildet werden. Dadurch folgt sowohl eine außerordentliche Spezifität der Bindung, als auch eine durch zahlreich bindende Stellen sehr feste Bindung, welche trotzdem durch $C_H$-Änderung und Entladung leicht aufgehoben werden kann (neuer Begriff der „Matrizenvalenz").

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Knüchel, F.-Karlsruhe, **Fibrinogen-Fibrinumwandlung durch eiweißfällende Mittel.** (Biochem. Z. **319**, 344, 1949).

Durch langsames Eindiffundieren von Isobutylalkohol in eine nach Mellanby (I. Physiol. **38**, 28, 1909) gereinigte Fibrinogenlösung bilden sich im Verlaufe von 24—48 Stunden die für Fibrin charakteristischen Faserstrukturen.

H. E. Schultze (Marburg)

Ammon, R. u. G. Braunschmidt-Illertissen, **Das Schicksal des Peristons im Organismus.** (Biochem. Z. **319**, 370, 1949).

Unter Benutzung eines von K. Zipf (Klin. Wschr. **1944**, 30) angegebenen Nachweisverfahrens wird gezeigt, daß nach intravenöser oder intraperitonealer Verabreichung der Blutersatzflüssigkeit Periston (Polyvinylpyrrolidon) vom Hund 45—58% der Ausgangsmenge durch die Niere ausgeschieden werden. Die Ausscheidung ist nach 5 Tagen beendet. Die Restmengen werden von der Milz und den Lymphknoten gespeichert. Der Kot ist stets frei von Periston.

Der gespeicherte Anteil des Peristons betrifft wahrscheinlich die höhermolekularen Komponenten des nicht homodispers zusammengesetzten Präparates. Ein Abbau durch körpereigene Enzyme ist nicht anzunehmen, da sich Periston gegenüber allen proteolytischen Fermenten als resistent erwiesen hat. Andererseits konnte auch kein Fermentsystem ausfindig gemacht werden, auf das Periston aktivierend oder hemmend wirkt.

H. E. Schultze (Marburg)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

# *RAPHAEL EDUARD LIESEGANG*

## Die Achate

118 Seiten, 60 Abb. kart. (1915) DM 4,—

dem Inhalt: *Einleitung — I. Beschreibung und Entwicklungsgeschichte des einfachen Achats — II. Die Färbung der Achate — Die Moosachate — IV. Achate mit Röhren — V. Röhrenförmige und stakelitähnliche Achate — VI. Achate mit horizontalen n — VII. Mokkasteine, Dendriten — VIII. Trümmerachate — IX. Verwitterung der Achate — X. Akzessorische Bestandteile — XI. Problematika*

## Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens

3. Aufl. 40 Seiten, 6 Abb. (1923) kart. DM 1,50

dem Inhalt: *Allgemeines über Diffusion — Diffusionen unter chemischem Umsatz — Scheinbare chemische Fernwirkungen — Kalkrschläge in Gallerten — Periodische Niederschlagsbildung — Keimwirkung in Gallerten — Assimilation, Dissimilation, Membrane*

## Chemische Reaktionen in Gallerten

2. Aufl. VIII, 90 Seiten, 39 Abb. (1924) kart. DM 3,—

## Kolloide in der Technik

2. Aufl. VIII, 123 Seiten, (1943) gebd. DM 4,70

lem Inhalt: *I. Leim, Gelatine — II. Andere Klebstoffe — III. Schutzkolloide — IV. Plastische Massen — V. Gerberei — VI. Seife — Öle, Harze — VIII. Kautschuk — IX. Papier — X. Textilindustrie, Färberei — XI. Metalle — XII. Keramik — XIII. Lebensmittel — XIV. Photographie, Reproduktionstechnik*

## Kolloidfibel für Mediziner

3. Aufl. 34 Seiten, (1944) br. DM 1,—

## Kolloidchemische Technologie

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik

2. Aufl. VIII, 1085 Seiten, 376 Abb. 2 Tafeln (1932) kart. DM 68,—, Halbleder gebd. DM 72,—

*Werk füllt eine schmerzlich empfundene Lücke im Schrifttum in ausgezeichneter Weise aus. Die Darstellung erweist erneut, welch große tung kolloidchemische Prozesse in der chemischen Technik besitzen. Die Liesegangsche Kolloidchemische Technologie kann allen, welche ıit technischer Chemie befassen, auf das angelegentlichste empfohlen werden.* **Die Naturwissenschaften**

*'raxis ist damit ein Werk in die Hand gegeben, das auf diesem Gebiet einzigartig dasteht.* **VDI-Zeitschrift**

## Medizinische Kolloidlehre

Physiologie, Pathologie und Therapie in kolloidchemischer Betrachtung

XII, 1084 Seiten mit 137 Abb. und 2 Tafeln, (1935) kart. DM 70,—, Halbleder gebd. DM 75,—

*Werk, dessen Lektüre, wo man es aufschlägt, so packend ist, daß man es kaum wieder aus der Hand legen kann, ist ein Buch von rordentlicher Bedeutung für jeden Arzt, sein Besitz und seine Durcharbeitung kann nur wärmstens empfohlen werden.* **Zeitschrift für ärztliche Fortbildung**

*wird immer wieder erkennen müssen, daß den aufgeworfenen Fragen größte praktische Bedeutung zukommt. Das Werk kann deshalb lem praktischen Chirurgen auf das wärmste empfohlen werden.* **Zentralorgan f. d. gesamte Chirurgie**

*(Eine Neuauflage befindet sich in Vorbereitung!)*

---

RLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG
RLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

nach E. Ruska und B. von Borries

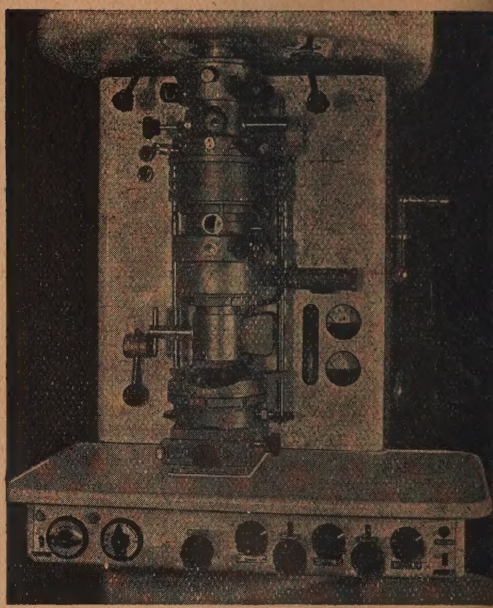
Typ ÜM 100

geeignet für die Aufnahme von Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildern sowie von Beugungsdiagrammen mittels Durchstrahlung und Reflexion. Die Strahlspannung ist auf 100, 80, 60 und 40 kV einstellbar. Die elektronenoptische Vergrößerung kann zwischen 25 : 1 und 100000 : 1 eingestellt werden. Auflösung bei entsprechenden Objekten etwa 2 mμ (20 AE). Objektwechsel durch Schleuse in 1 min. Aufnahmekammern für Einzelaufnahmen (1 Platte 6,5 x 9 cm²) und Reihenaufnahmen (12 Platten 6,5 x 9 cm² oder Normalfilm mit 36 Bildern 2,4 x 3,6 cm²)

In ähnlicher Ausführung:

Typ ÜM 60

Strahlspannung 60 · · · 40 kV



SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT

WERNERWERK FÜR MESSTECHNIK



*Gesucht:*

**Kolloid-Zeitschrift**

Bde. 16, 18, 47, 59, 81-83, 85, 86, 88, 91-95

*sowie*

**Kolloid-Beihefte** Bd. 7

Angebote sind zu richten an:

**Dr. Dietrich Steinkopff Verlag**

Frankfurt am Main · Einbaumstraße 2



Führendes Werk der chem. Großindustrie im Rheinland sucht einen jungen,

promov. **Chemiker**

für Forschungs- u. Entwicklungsarbeiten a.d. Gebiet der makromolekularen Stoffe. Es wird eine entwicklungsfähige Dauerstellung geboten; Vorbedingung ist eine gründliche wissenschaftliche Ausbildung. Bewerbung. m. Lebensl., Zeugnisabschrift u. Lichtbild sind zu richten an

**ANZEIGENVERWALTUNG DR. K. NIEDERMEYER**

Frankfurt a.M.-West 13, Gg.-Speyer-Str. 76 · unt. Nr. G 403



Mit der Auslieferung von Band 115 (Tagungsband) der

*Kolloid-Zeitschrift*

werden nun auch wieder

**Einbanddecken**

in Ganzleinen mit Prägung für die Bände 114 und 115 (jeweils 2 Bände für einen Einband) hergestellt und sind in Kürze zum Preise von **DM 3,50** lieferbar.

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt am Main-Griesheim, Einbaumstr. 2**



**Diesem Heft liegt ein Prospekt des VERLAGS FERDINAND ENKE, Stuttgart**